



TITLE:

溶媒抽出法における希釈剤効果に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

新苗, 正和

CITATION:

新苗, 正和. 溶媒抽出法における希釈剤効果に関する研究. 京都大学, 1992, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1992-09-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3090702>

RIGHT:

溶媒抽出法における希釈剤効果 に関する研究

1992年

新 苗 正 和

目 次

第1章 序 論	1
1. 1 文 献	7
第2章 D2EHPAによるCoの抽出に与える希釈剤効果の2、3の実験的検討	10
2. 1 研究目的	10
2. 2 実験方法	10
2. 3 実験結果および考察	11
2. 3. 1 Coの抽出性に与える希釈剤の影響	11
2. 3. 2 硝酸アンモニウム濃度（イオン強度）の影響	14
2. 3. 3 Loading比の影響	15
2. 4 結 論	19
2. 5 文 献	20
第3章 単成分系希釈剤効果の正則溶液論的検討	21
3. 1 研究目的	21
3. 2 実験方法	22
3. 2. 1 D2EHPAによるCoの抽出実験	22
3. 2. 2 TOMACによるCoの抽出実験	22
3. 3 D2EHPAによるCoの抽出に与える希釈剤効果の正則溶液論的検討	23
3. 3. 1 初期D2EHPA濃度の影響	23
3. 3. 2 希釈剤の影響	28
3. 4 TOMACによるCoの抽出に与える希釈剤効果の正則溶液論的検討	30
3. 4. 1 初期TOMAC濃度の影響	30
3. 4. 2 希釈剤の影響	33
3. 5 結 論	36
3. 6 文 献	37
第4章 混合希釈剤効果の正則溶液論的検討	38

4. 1	研究目的	38
4. 2	実験方法	38
4. 2. 1	D2EHPAによるCoの抽出実験	39
4. 2. 2	TOMACによるCoの抽出実験	39
4. 3	D2EHPAによるCoの抽出に与える混合希釈剤効果の正則溶液論的検討	39
4. 3. 1	初期D2EHPA濃度の影響	40
4. 3. 2	希釈剤組成の影響	43
4. 4	TOMACによるCoの抽出に与える混合希釈剤効果の正則溶液論的検討	46
4. 4. 1	初期TOMAC濃度の影響	46
4. 4. 2	希釈剤組成の影響	48
4. 5	結 論	50
4. 6	文 献	53
第5章	希釈剤効果に関する界面化学的検討	54
5. 1	研究目的	54
5. 2	実験方法	54
5. 3	実験結果および考察	55
5. 3. 1	界面化学的考察	55
5. 3. 2	界面張力測定	59
5. 3. 3	Γ_1 と $C_F^{1/2}$ の関係	59
5. 3. 4	D2EHPAとEHPNAの界面化学的比較	62
5. 3. 5	抽出剤の界面活性に与える希釈剤の影響	63
5. 4	結 論	68
5. 5	文 献	69
第6章	混合抽出剤を用いた場合の希釈剤効果の検討	70
6. 1	研究目的	70
6. 2	実験方法	71
6. 3	実験結果および考察	71
6. 3. 1	単成分系抽出剤によるAuおよびFeの抽出	71

6. 3. 2	混合抽出剤によるAuおよびFeの抽出	74
6. 3. 3	硫酸濃度およびチオ尿素濃度の影響	77
6. 3. 4	混合抽出剤によるAuの抽出機構の推定	78
6. 3. 5	希釈剤の影響	83
6. 4	結 論	85
6. 5	文 献	87
第7章	結 論	88
	謝 辞	93

第1章 序 論

溶媒抽出法は、分析化学の分野では基本的な分離技術であり、工業的には、石油製品や医薬品の分離、精製等に利用されている。

しかし、湿式製錬の分野で利用されるようになったのは、適当な抽出剤がなかったこと、また、抽出技術も一般化されていなかったこともあり、比較的最近のことであるが、現在では、金属の分離精製技術として不可欠になっている。また、近年、資源の枯渇、産業廃棄物処理等の問題から、さらに注目されるようになってきた。

溶媒抽出法の基本的なプロセスは、図1.1に示すように、抽出 (extraction)、洗浄 (scrubbing)、逆抽出 (stripping) の3つの工程から構成されているが、逆抽出のあとに有機相再生工程を加えることもある。

一般には各工程とも、目的の濃度に達するまで複数段の接触が必要であり、抽出および逆抽出時の有機相と水相との容量比の調節により、目的成分の濃縮を行う。

溶媒抽出法において用いられる抽出剤は、種々のタイプに分類されているが、ここでは、Ritceyら⁽¹⁾による簡単な分類を示すと、i) 化合物生成を含むタイプ、ii) イオン対生成を含むタイプ、iii) 金属イオンの溶媒和を含むタイプの3つに分類できる。

i) のタイプに属する抽出剤としては、酸性有機リン化合物やカルボン酸等の酸性抽出剤およびhydroxybenzophenone oxinesや誘導8-hydroxyquinolines等のキレート抽出剤が含まれ、ii) のタイプに属する抽出剤としては、アミンや四級アンモニウム塩等が含まれる。iii) のタイプに属する抽出剤としては、phosphate、phosphonate、phosphine oxide等の多くの中性有機リン化合物等がこれに含まれる。

また、湿式製錬で用いられる抽出剤は、水溶液と混じらず、目的金属成分を水溶液から選択的に抽出でき、しかも燃え難く、無害で使い安い等の性質がさらに要求される。

イオン交換樹脂法やキレート樹脂法等の他の金属の分離法と比べた場合の、溶媒抽出法の長所を示すと、i) 連続操作に適している、ii) 重金属イオン、鉱酸、有機酸等、広範囲にわたって、目的物を高濃度で回収できる、iii) 選択的抽出能力が優れているので、抽出精製物の純度が高い、iv) イオン交換能力が大きく、かつ、抽出剤濃度の変化によって、イオン交換容量や抽出容量を簡単に調整できる点等が挙げられる⁽²⁾⁽³⁾。

金属製錬における溶媒抽出法の最初の工業的な応用は、1945年頃からのウラン製錬に始まる。希土類元素、W、Mo、Re相互間の分離、NbとTa、ZrとHfの分離等、いわゆるレアメタ

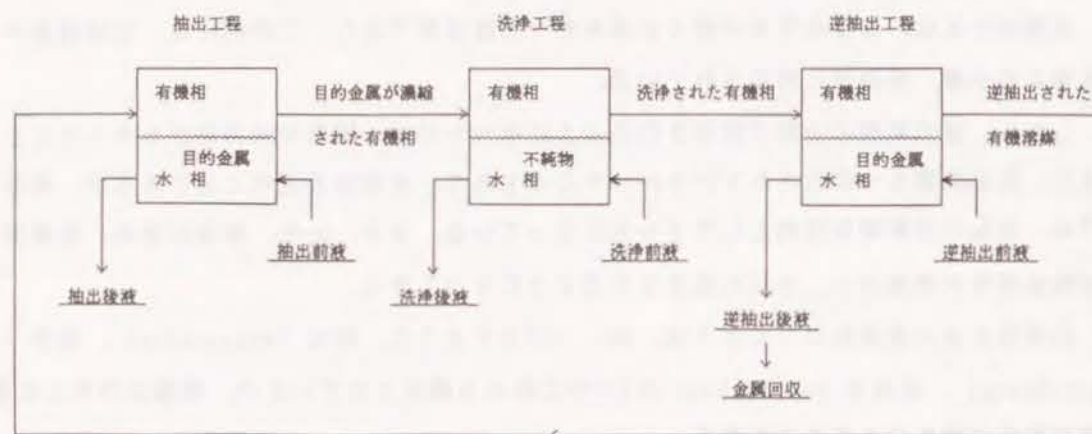


図1.1 溶媒抽出法の基本プロセス

の製錬においては、従来より、技術的にこれらレアメタルの相互分離は非常に困難であるため、図1.2⁽⁴⁾に示すような種々の単位操作（湿式法のみ示す）を駆使して分離精製を行ってきた。しかし、これら単位操作のなかでも溶媒抽出法は、ウラン製錬以後の技術開発、改良を経て、特に大きな発展を示してきた。

さらに、過去10数年における溶媒抽出法の金属製錬における注目すべき点は、従来、比較的高価な金属への利用に限られていたのが、選択性の高い安価な抽出剤の開発と溶媒抽出技術の進歩とあいまって、Cuを始めとして、Ni、Co、Zn等の一般金属の製錬にも、重要な分離精製技術として位置づけられるようになったことである⁽³⁾⁽⁵⁾。また、資源の枯渇問題とあいまって、ラテライト鉱やマンガング塊等の低品位鉱や未利用資源の処理技術のなかでも、溶媒抽出法は重要な位置を占めている。また、最近、資源リサイクルがよく取りあげられるが、これには、クローズドシステムの技術開発が必要とされるが、溶媒抽出法はクローズドシステムの無人化運転が容易であることなどからも、煙灰やスクラップ等の産業廃棄物の処理プロセスにおいても、重要な分離技術として益々期待されるようになってきた⁽³⁾。

溶媒抽出法においては、用いられる抽出剤は、一般に粘度が高く、比重も1に近いものが多い。したがって、普通は、粘度、分相性および分散性の調整を目的として、有機溶媒に

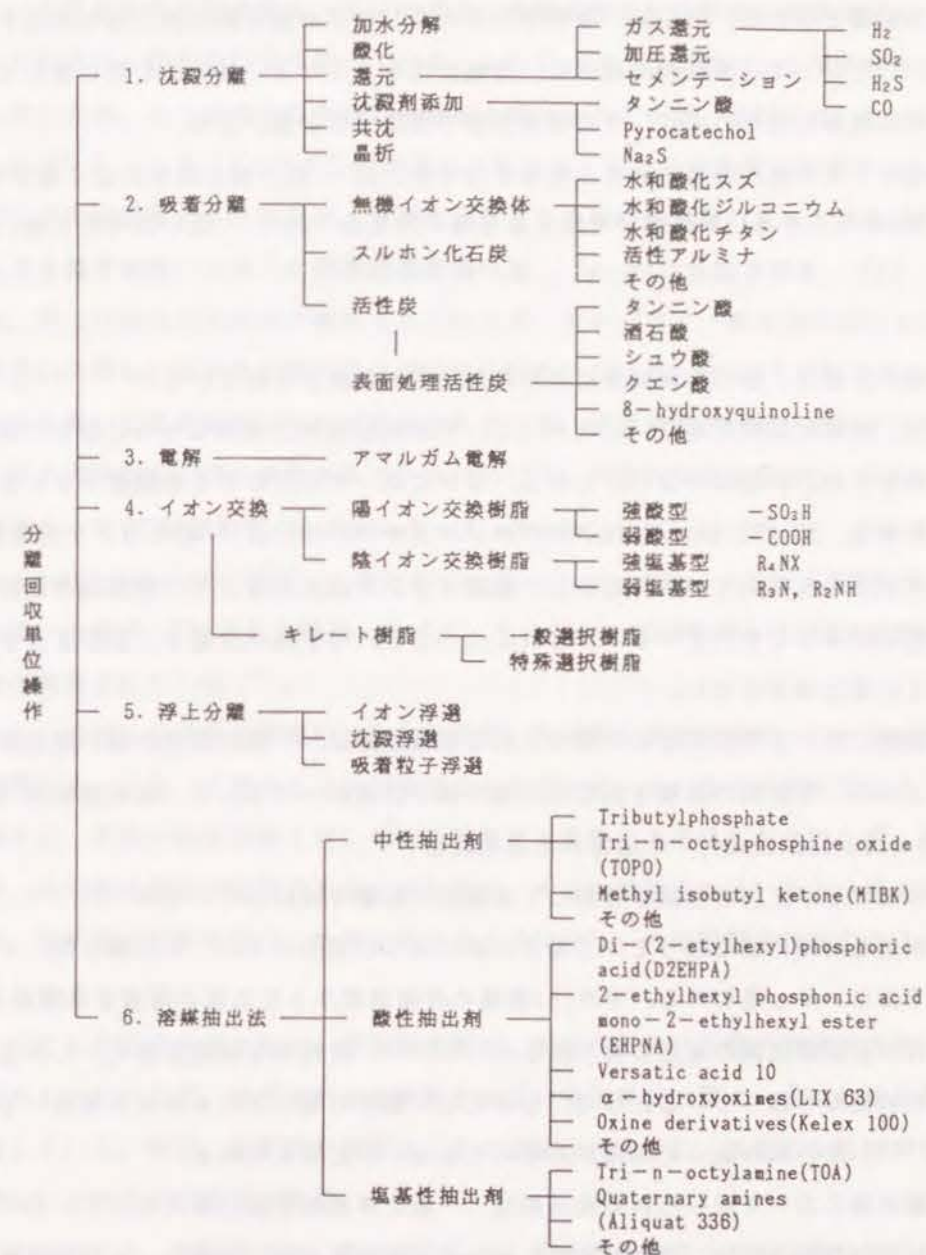


図1.2 レアメタルの分離精製に使用される単位操作の例（湿式法）

より適当な濃度に希釈される。希釈剤として利用される有機溶媒は、それ自身は、水相か

ら金属イオンを抽出することはできないが、抽出過程において、抽出反応速度や抽出能力に大きな影響を与える。時には、希釈剤を変えるだけで分配係数が何十倍も変化することがある。したがって、希釈剤の選択は、溶媒抽出をプロセスに組み込む際に重要な因子となり、その使用に当たっては、その都度実験で確認する必要がある。

希釈剤として一般に必要とされる性質を示すと、i) 抽出剤と相互によく混じり合う、ii) 第3相および低い濃縮性の問題を最小限に抑える、iii) 低い揮発性と高い引火点を持つ、iv) 水相に溶けない、v) 低い表面張力を持つ、vi) 安価であること等がある⁽⁶⁾。

希釈剤の影響は、多くの研究者により物理化学的に検討されているが⁽⁷⁾⁻⁽²⁴⁾、希釈剤の影響は、非常に複雑であり、したがって、その検討結果も複雑なものになり、また、定量的に検討された報告は少ない。しかし、なかには、アミンによる金属錯イオンの抽出に対する影響を、DE (Diluent Effect) パラメーター⁽²⁴⁾や E_T 値⁽⁸⁾等を用いて定量的かつ簡単に示す試みもなされている。しかし、金属イオンの抽出に対して、抽出剤の検討を目的とした研究は多くなされているが、それに比べると、希釈剤の影響は、まだまだ十分に検討されているとは言えない。

湿式製錬において希釈剤として使用される有機溶媒は、一般に極性の低い炭化水素類が多いことから、希釈剤の影響を近似的に取り扱う方法の一つとして、正則溶液論 (regular solution theory) の適用が考えられる⁽²⁵⁾。

多くの研究者が正則溶液論を適用して希釈剤の影響を検討しているが⁽¹¹⁾⁻⁽²³⁾、極性の高い希釈剤も同時に取り扱っている場合が多いように見受けられ、その取り扱いに無理があるのではないかとと思われる。また、2種類の有機溶媒からなる混合溶液を希釈剤として用いた場合の正則溶液論の適用も見られるが⁽¹⁷⁾⁽²³⁾、定性的な研究が多く、しかも、いずれも定性的に取り扱っているだけで、なかには、極性の高いクロロホルムを用いて検討しており⁽¹⁷⁾、その取り扱いに無理があるのではないかと考えられる。

溶媒抽出法において用いられる抽出剤は、一般に界面活性剤と考えられている⁽²⁶⁾。これら抽出剤の界面活性は、同じ分子中に疎水基と親水基の両方を持ち、その両親媒性に起因している。ただし、抽出剤の界面活性剤としての性質の理解が進んでいるにもかかわらず、抽出過程での界面現象の意義を考える場合に、完全にその重要性が認められているとは言えない。例えば、Freiserは、金属の抽出において界面効果は重要でないと述べており、一方、Hansenは、界面での反応の重要性を述べている⁽²⁷⁾。このことから、溶媒抽出法

において界面化学的検討が十分なされているとは言えないことが分かる。また、溶媒抽出法において界面を取り扱う場合、多くの場合、金属の抽出反応速度の数学モデル、または、金属の分配等から間接的に取り扱っている。したがって、界面とバルク相の物理化学的研究から導かれる、より直接的な実験的検討が必要とされている。1967年に、McDowellとColemann⁽²⁸⁾によって、U-アミン硫酸塩系に対して、その抽出機構を解明するために界面張力測定が初めて導入されて以来、界面に注目して系統的に研究しようとする試みは、ほとんどなされていないと言うのが現状である。

近年、新しい抽出剤の開発が進められているが、その一方で、混合抽出剤による協同効果を利用した新しい抽出系の開発研究が活発に行われている。Brownら⁽³⁰⁾によって、Uの溶媒抽出において協同効果が初めて報告されて以来、協同効果の利用が検討されているが、特に、原子力分野で活発に検討されている⁽³¹⁾⁽³²⁾。代表的な例を示すと、 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硝酸溶液からのUの抽出に対し、thenoyltrifluoroacetone (TTA) と tri-n-butylphosphate (TBP)、または、tributyl phosphine oxide (TBP0) との混合抽出剤を用いた場合、TTA単独の場合と比べて、それぞれ、5000倍および16000倍の分配係数の増加が報告されている⁽³¹⁾。

しかし、これらの活発な研究にもかかわらず、混合抽出剤の使用は、パイロットプラントの段階はあっても、工業的にはまだ実用化されていないというのが現状である。また、協同効果は、金属の抽出分離に対して極めて重要な現象であるにもかかわらず、基礎的な研究は、その抽出機構が複雑であることもあり、十分に検討されているとは言えない。ましてや、希釈剤の影響を検討した報告は少なく⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾、その影響を検討することは重要であると考えられる。

以上のことから分かるように、溶媒抽出法は、実用化および基礎的研究が活発に行われているにもかかわらず、まだまだ十分検討されているとは言えず、多くの検討すべき課題を残している。特に、希釈剤の影響は、その複雑さのために、系統的な検討が十分行われていないと言うのが現状である。

以上の見地から、本研究では、抽出剤として、酸性抽出剤の代表的な抽出剤であり、また、工業的に広く利用され、溶媒抽出プロセスにおいて非常に重要である di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) を主として使用し、湿式製錬の分野では、一般に極性の低い有機溶媒が希釈剤として使用されるという点を考慮して、主に低極性希釈剤の影響を検討することを目的とし、まず、抽出性、塩析効果および金属イオンの抽出

にともなう重合体化に与える低極性希釈剤の影響を、単成分系希釈剤および2種類の有機溶媒からなる混合希釈剤を用いて、弱酸性溶液からのCoの抽出に対して実験的に検討した⁽³⁶⁾。

次に、単成分系希釈剤および2種類の有機溶媒からなる混合希釈剤の影響を、D2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出に対して正則溶液論を適用することにより、定量的な検討を試み、さらに、高分子量四級アンモニウム塩であるtri-n-octylmethylammonium chloride (TOMAC) による塩酸溶液からのCoの抽出に対して、テトラクロロコバルト錯イオンの抽出を仮定することにより、単成分系希釈剤および2成分系混合希釈剤の影響を正則溶液論的に検討することを試みた⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。

次に、D2EHPAおよび酸性抽出剤の一つである2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPNA) を用い、抽出剤の界面活性に与える希釈剤の影響および界面活性と金属の抽出性の関係を、界面化学の立場から実験的に検討することを試みた⁽³⁹⁾。

最後に、協同効果に与える希釈剤の影響を検討することを目的として、D2EHPAおよびtri-n-octylamine (TOA) とTBPまたはtrioctyl phosphine oxide (TOPO) との混合抽出剤による、硫酸酸性チオ尿素溶液からのAuの協同抽出について、酸化剤として加えたFe(III) イオンとの分離および協同効果によるAuの抽出機構の推察をも含めて検討を試みた⁽⁴⁰⁾。

1. 1 文 献

- (1) G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook: Solvent Extraction Part I, Elsevier Science Pub., (1984), 87
- (2) 矢沢 林, 江口元徳: 湿式製錬と排水処理, 共立出版(株), (1975), 244
- (3) 西村山治: 水曜会誌, 19(5)(1979), 109
- (4) 斎藤 勇, 六川暢了, 新苗正和: 「レアメタルの精製技術に関する調査報告書」工業技術院公害資源研究所編, (1985), 212
- (5) 西村山治: 資源処理技術, 31(4)(1984), 274
- (6) G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook: Solvent Extraction Part I, Elsevier Science Pub., (1984), 172
- (7) H. Freiser: Anal. Chem., 41(10)(1969), 1354
- (8) Yu. G. Frolov, A. A. Pushkov and V. V. Sergievsky: ISEC'71, London, (1971), 1236
- (9) G. M. Ritcey and B. H. Lucas: ISEC'74, London, (1974), 2437
- (10) C. Abbruzzese: ISEC' 83, Denver, (1983), 472
- (11) S. Siekierski and R. Olszer: J. Inorg. Nucl. Chem., 25(1963), 1351
- (12) T. Omori, T. Wakabayashi, S. Oki and N. Suzuki: J. Inorg. Nucl. Chem., 26(1964), 2265
- (13) T. Wakabayashi, S. Oki, T. Omori and N. Suzuki: J. Inorg. Nucl. Chem., 26(1964), 2255
- (14) H. A. Mottola and H. Freiser: Talanta, 13(1966), 55
- (15) N. Suzuki, K. Akiba and T. Kanno: Anal. Chim. Acta., 43(1968), 311
- (16) I. Kojima, M. Uchida and M. Tanaka: J. Inorg. Nucl. Chem., 32(1970), 1333
- (17) H. M. N. H. Irving and R. H. Al-Jarrah: Anal. Chim. Acta., 63(1973), 79
- (18) D. R. Spink and D. N. Okuhara: ISEC'74, London, (1974), 2527
- (19) S. Narayanan and N. Rao: Bull. Chem. Soc. Jpn, 55(1982), 1943
- (20) E. Högfeldt: Chem. Ind., (6)(1976), 184
- (21) T. Kojima and H. Fukutomi: Bull. Chem. Soc. Jpn, 60(4)(1987), 1309
- (22) 新苗正和, 斎藤 勇, 浜田善久: 公害資源研究所集報, 17(2)(1987), 19

- (23) 新苗正和, 斎藤 勇, 浜田善久: 公害資源研究所集報, 17(4)(1988), 41
- (24) V. S. Shimidt, E. A. Mezhev and S. S. Novikova: Radiokhimiya, 9(1967), 700
- (25) J. H. Hildebrand and R. L. Scott: Regular Solutions, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1962)
- (26) K. O-Asare: Hydrometallurgical Process Fundamentals, NATO Conference Series VI, Material Science Vol. 10, Plenum Press, NY, (1984), 357
- (27) K. O-Asare: Hydrometallurgical Process Fundamentals, NATO Conference Series VI, Material Science Vol. 10, Plenum Press, NY, (1984), 358
- (28) W. J. McDowell and C. F. Coleman: J. Inorg. Nucl. Chem., 29(1967), 1325
- (29) G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook: Solvent Extraction Part I, Elsevier Science Pub., (1984), 72
- (30) K. B. Brown, C. F. Coleman, D. C. Crouse and A. D. Ryan: USAEC Report ORNL-2346(1957)
- (31) H. M. N. H. Irving: Solvent Extraction Chemistry, North Holland, (1967), 91
- (32) C. Ginsty: ISEC'83, Denver, (1983), 42
- (33) A. W. Ashbrook, G. M. Ritcey and E. G. Joe: U. S. Patent 3,455,680(1969)
- (34) B. F. Myasoedov, M. K. Chmutova and I. Lebedev: ISEC'71, London, (1971), 815
- (35) Y.-C. Hoh, J.-P. Wang and T. Ma: ISEC'83, Denver, (1983), 403
- (36) 新苗正和, 斎藤 勇, 坂本 宏, 中廣吉孝, 若松貴英: 資源処理技術, 38(4) (1991), 159
- (37) 新苗正和, 斎藤 勇, 坂本 宏, 中廣吉孝, 若松貴英: 日本金属学会誌, 55(3) (1991), 310
- (38) 新苗正和, 斎藤 勇, 坂本 宏, 中廣吉孝, 若松貴英: 資源処理技術, 38(2) (1991), 59
- (39) 新苗正和, 古屋仲茂樹, 中廣吉孝, 若松貴英: 平成4年度資源・素材学会春季大会研究・業績発表講演要旨集, (1992), 255
- (40) 新苗正和, 小細温弘, 竹中由香, 中廣吉孝, 若松貴英: 日本金属学会誌, 55(8)

(1991), 867

第2章 D2EHPAによるCo の抽出に与える希釈剤効果 の2、3の実験的検討

2.1 研究目的

溶媒抽出法は、分析化学の分野では基本的な分離操作であり、石油化学等では、分離精製技術として工業的に利用されている。しかし、湿式製錬の分野で利用されるようになったのは、比較的最近のことであるが、現在では、資源の枯渇、産業廃棄物処理等の問題もあり、金属の分離精製技術として不可欠なものになっている。したがって、金属の分離精製技術としての重要性が増すにつれて、金属の抽出特性を基礎的に検討することが、益々重要となって来ている。

溶媒抽出法で使用する抽出剤は、一般には、粘度、分相性および分散性の調整を目的として、希釈剤により適当な濃度に希釈して使用される。希釈剤は、抽出反応速度や抽出能力に大きく影響するため、希釈剤の選択は、溶媒抽出をプロセスに組み込む際に非常に重要な因子となり、その使用に当たっては、その都度実験で確認する必要がある。

Coを効率良く抽出する抽出剤として、di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) が良く知られており、多くの研究者により、D2EHPAによるCoの抽出、または、Niとの分離について研究されている⁽¹⁾⁻⁽¹³⁾。また、D2EHPAによる種々の金属の抽出に与える希釈剤の影響についての報告も見られるが、希釈剤の影響を主目的に検討された報告は比較的少なく⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾、十分に検討されているとは言い難い。

湿式製錬における溶媒抽出法においては、一般に、極性の低い炭化水素類が希釈剤として使用される場合が多い。そこで、本章では、極性反応および水素結合性が無視できるような希釈剤だけを使用し、D2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出に与える希釈剤の影響を、問題提議の意味も含めて2、3の側面から実験的に検討を試みた。

2.2 実験方法

有機相は、抽出剤として、大八化学工業(株)製のDP8Rを $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩酸溶液と純水でそれぞれ5回ずつ洗浄したものをdi-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) として使

用し、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、n-ヘプタン、シクロヘキサンおよびn-ヘプタンとベンゼンの混合溶液により、所定の抽出剤濃度になるように重量法により調整したものを使用した。ただし、D2EHPAの純度は、D2EHPAをエタノール-水(9:1容量比)に溶解し、N/10水酸化ナトリウム規定液でpH滴定により求めた。ジエステル分と微量のモノエステル分を合わせたD2EHPAの純度は、99.3~99.6%であった。

供試水相は、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によりCo濃度を調整し、さらに、イオン強度を硝酸アンモニウムにより、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ および $7.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に調整した溶液で、少量のアンモニア水で適宜pH調整して使用した。また、有機溶媒、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および硝酸アンモニウム等は、すべて試薬特級品(和光純薬(株)製)を使用した。

抽出操作は、有機相および水相をそれぞれ 20cm^3 ずつ、容量 100cm^3 の共栓三角フラスコに入れ、 25°C 一定に調整した恒温水槽中で1時間振とうすることにより平衡化させた。ただし、予備実験から、1時間の振とうで十分抽出平衡に達していることが分かった。振とう後、遠心分離器で2相に分離し、両相から一定量の溶液を分取した後、平衡水相については、ただちに平衡pHをpHメータで測定した。平衡有機相中のCoは、 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩酸溶液で逆抽出し、平衡水相および逆抽出液中のCo濃度は、Cu-PANを指示薬とするキレート滴定法および原子吸光法により定量した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 Coの抽出性に与える希釈剤の影響

極性反応や水素結合性が無視できるような希釈剤が、D2EHPAによるCoの抽出性に与える影響を検討した。

図2.1に、1vol%および10vol%のD2EHPAによるCo濃度 $0.002\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、硝酸アンモニウム濃度 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の溶液からのCoの抽出性に与える希釈剤の影響を示す。

図2.1から分かるように、極性反応や水素結合性が無視できるような希釈剤を用いた場合でも、希釈剤によってCoの抽出性に与える影響が異なることが分かる。

D2EHPAによるCoの抽出反応は、一般に次のように示される。



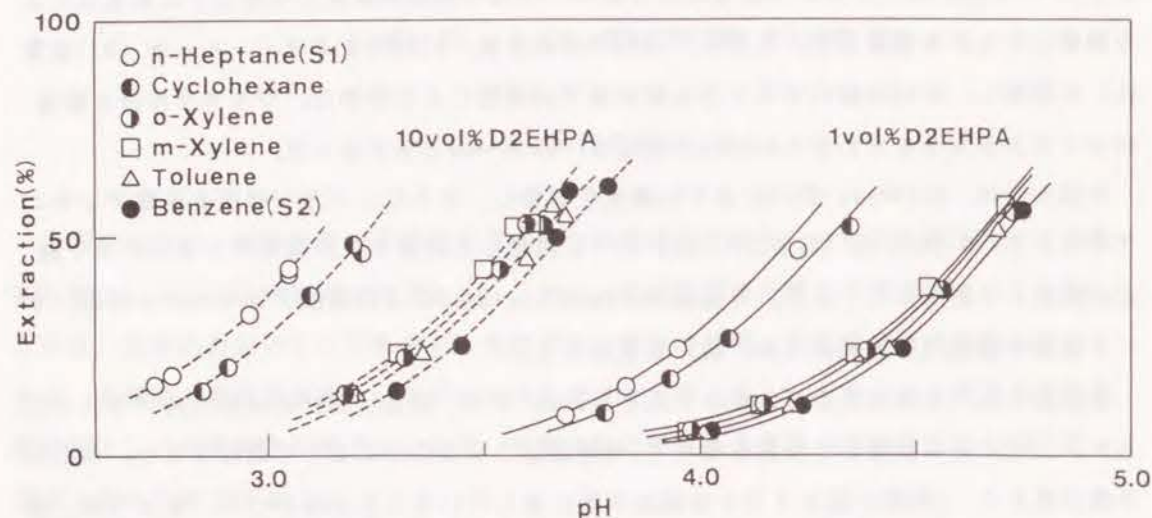


図2.1 数種の低極性希釈剤で希釈したD2EHPAによるCoの抽出
有機相: 1vol%D2EHPA, 10vol%D2EHPA
水相: $0.002\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Co}$; $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{NO}_3$

ここで、 RH および $(\text{RH})_2$ は、それぞれD2EHPAおよびその二量体を示し、添字のaおよびoは、それぞれ水相および有機相を示している。式(2.1)で示される反応の抽出定数は、次式で示される。

$$K_{ex} = [(\text{CoR}_2) \cdot 2\text{RH}]_o [\text{H}^+]_a^2 / [\text{Co}^{2+}]_a [(\text{RH})_2]_o^2 \quad (2.2)$$

式(2.2)は、さらに次のように変形することができる。

$$\log D - 2\log [(\text{RH})_2]_o = \log K_{ex} + 2\text{pH} \quad (2.3)$$

ただし、 D は分配係数を示している。

そこで、Coの抽出性を比較するために、式(2.1)の反応を仮定し、抽出率が50% (分配係数が1) となる時の平衡pH ($\text{pH}_{a.s}$) および抽出定数 K_{ex} を求めた結果を表2.1に示す。ただし、 $\text{pH}_{a.s}$ は、 D の対数値と平衡pHの間に、ほぼ傾き2の直線関係がある領域のデータを用い、傾き2の直線近似法により求めた。また、 K_{ex} は、式(2.3)の関係をを用い、その切片から求めた。

表2.1から分かるように、Coの抽出性は、 n -ヘプタン > シクロヘキサン > m -キシレン > o -キシレン > トルエン > ベンゼンの順で良好となっている。実験結果から単純に見れば、Coの抽出性は、脂肪族化合物 > 脂肪環化合物 > 芳香族化合物の順で良好となっている。また、希釈剤の物理化学的性質から考えると、希釈剤の誘電率や双極子モーメントはほとんど同じで、それほど影響があるとは考えられないが、このCoの抽出性の増加順序は、希釈剤の溶解パラメーター値 (n -ヘプタン: 7.4、シクロヘキサン: 8.2、 m -キシレン: 8.8、トルエン: 8.9、 o -キシレン: 9.0、ベンゼン: 9.2⁽¹⁴⁾) の減少順序とほぼ一致しており、このことは、Coの抽出性に与える希釈剤の影響を、正則溶液論に基づいて説明できる可能性を示していると考えられる。また、図2.2に、溶解パラメーターの小さな n -ヘプタン (S1) と溶解パラメーターの大きなベンゼン (S2) の混合溶液で希釈した場合のD2EHPAによるCoの抽出性を示す。図2.2から分かるように、溶解パラメーターの小さな n -ヘプタンの割合の増加とともに連続的にCoの抽出性が良くなる傾向が見られた。

表2.1 $\text{pH}_{a.s}$ and K_{ex} の値
有機相: 1vol%D2EHPA, 10vol%D2EHPA
水相: $0.002\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Co}$; $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{NO}_3$

Diluent	1vol% D2EHPA		10vol% D2EHPA	
	$\text{pH}_{a.s}$	K_{ex}	$\text{pH}_{a.s}$	K_{ex}
n-Heptane	4.21	1.93×10^{-5}	3.11	2.67×10^{-5}
Cyclohexane	4.29	1.35×10^{-5}	3.22	1.61×10^{-5}
m-Xylene	4.62	2.94×10^{-6}	3.57	3.26×10^{-6}
Toluene	4.66	2.44×10^{-6}	3.62	2.66×10^{-6}
o-Xylene	4.64	2.73×10^{-6}	3.59	2.97×10^{-6}
Benzene	4.69	2.18×10^{-6}	3.67	2.11×10^{-6}

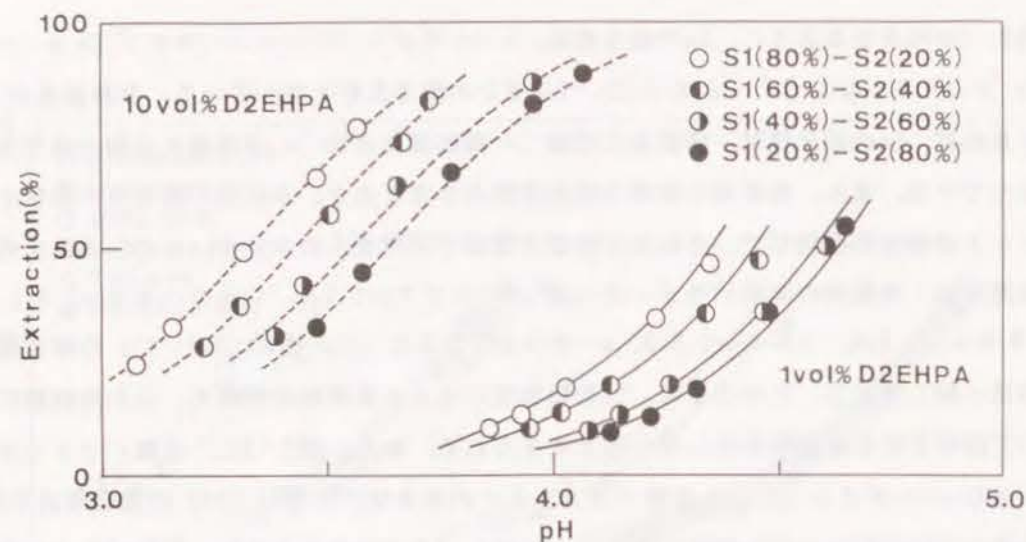


図2. 2 n-ヘプタン (S1) とベンゼン (S2) の混合溶液で希釈したD2EHPAによるCoの抽出
有機相: 1vol% D2EHPA, 10vol% D2EHPA
水相: $0.002\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Co}$; $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{NO}_3$

2. 3. 2 硝酸アンモニウム濃度 (イオン強度) の影響

水相のイオン強度を変化させた場合に、Coの抽出性に与える希釈剤の影響を検討した。

図2. 3に、n-ヘプタン、ベンゼンおよびn-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した1vol%のD2EHPAによる、Co濃度 $0.002\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、硝酸アンモニウム濃度 $7.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 濃度の溶液からのCoの抽出性を例として示す。先の硝酸アンモニウム濃度 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合の図2. 1および図2. 2との比較から分かるように、すべての希釈剤でCoの抽出性が酸性側に移動していることが分かる。トルエン、o-キシレン、m-キシレンおよびシクロヘキサンにおいても同様の傾向が見られた。

Coアンモニア錯化合物の生成は、酸解離定数 $pK_a = -\log K_a = 10.12$ (補正值考慮) および全安定度定数 $\log \beta_1 = 2.08$, $\log \beta_2 = 3.67$, $\log \beta_3 = 4.69$, $\log \beta_4 = 5.42$, $\log \beta_5 = 5.57$, $\log \beta_6 = 4.91^{(6)}$ を用いて錯体平衡と質量均衡を考え、Newton-Raphson法により化学種の分布を検討したところ、約pH 6.0以下では、Coアンモニア錯化合物の生成は無視できると考えられた。したがって、この実験結果は、Coアンモニア錯化合物の生成が原因ではなく、硝酸アンモニウム濃度の増加による塩析効果が原因と考えられる。

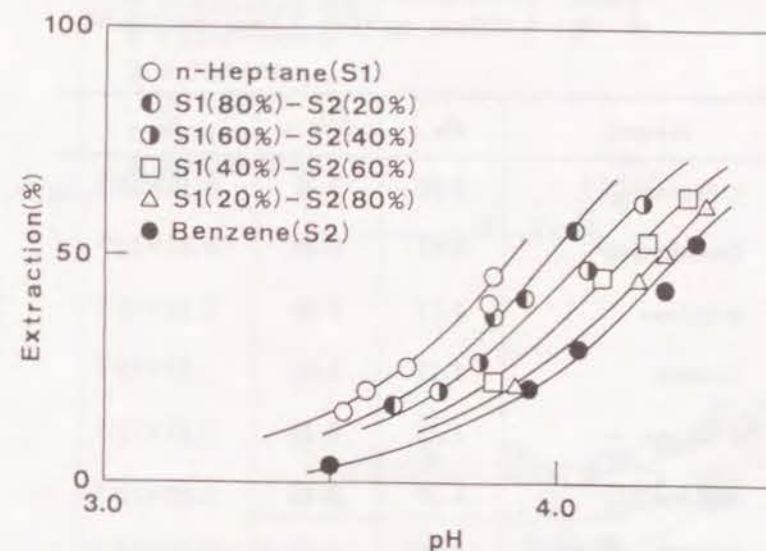


図2. 3 D2EHPAによるCoの抽出
有機相: 1vol% D2EHPA
水相: $0.002\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Co}$; $7.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{NO}_3$

表2. 2に、硝酸アンモニウム濃度 $7.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合の $pH_{0.5}$ 、硝酸アンモニウム濃度 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合の $pH_{0.5}$ との差 ($\Delta pH_{0.5}$) および抽出定数 K_{ex} を示す。表2. 2から分かるように、希釈剤によって塩析効果の程度に違いがあることが分かる。 $\Delta pH_{0.5}$ (K_{ex} の比でも良い) で見る限りでは、溶解パラメーターの小さなn-ヘプタンとシクロヘキサンで希釈した場合の塩析効果は、他の希釈剤で希釈した場合と比較して小さくなっていることが分かる。また、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した場合、 $\Delta pH_{0.5}$ (または K_{ex} の比) で見る限り、ベンゼンの割合の増加とともに、塩析効果の程度が連続的に増加する傾向が見られる。ただし、硝酸アンモニウム濃度が $7.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合、シクロヘキサンの K_{ex} がn-ヘプタンの K_{ex} によりわずかに大きな値を示しているが、これは実験誤差によるものと考えられる。

2. 3. 3 Loading比の影響

表2.2 $\text{pH}_{0.5}$, $\Delta\text{pH}_{0.5}$ and K_{ex} の値
有機相: 1vol%D2EHPA
水相: $0.002\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Co}$; $7.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{NO}_3$

Diluent	$\text{pH}_{0.5}$	$\Delta\text{pH}_{0.5}$	K_{ex}
n-Heptane(S1)	3.90	0.31	8.15×10^{-5}
Cyclohexane	3.91	0.38	8.37×10^{-5}
m-Xylene	4.17	0.45	2.45×10^{-5}
Toluene	4.21	0.45	1.97×10^{-5}
o-Xylene	4.15	0.49	2.61×10^{-5}
Benzene(S2)	4.26	0.43	1.60×10^{-5}
S1(80%)—S2(20%)	3.99	0.36	5.50×10^{-5}
S1(60%)—S2(40%)	4.06	0.39	3.99×10^{-5}
S1(40%)—S2(60%)	4.16	0.42	2.81×10^{-5}
S1(20%)—S2(80%)	4.22	0.42	2.07×10^{-5}

D2EHPAの初期濃度(二量体濃度)と平衡有機相中のCo濃度の比(Loadig比(L)、 $[\text{Co}^{2+}]_0 / [(\text{RH})_2]_0$)の値と式(2.2)で示されるCoの単量体抽出化学種の生成を仮定した場合の抽出定数の関係を図2.4および図2.5に示す。ただし、実験は平衡pHが4.33以下になる条件で行い、特に、n-ヘプタンおよびシクロヘキサンにおいては、平衡pHが4.0以下になる条件で実験を行った。図2.4および図2.5から分かるように、Loadig比の値が増加すると、ある領域で抽出定数が増加することが分かる。抽出定数が一定値を示す低いLoadig比の値の領域では、式(2.1)で示される反応が進行すると考えられるが、抽出定数の増加が見られるLoadig比の値の領域では、式(2.1)で示されるようなCoの単量体抽出化学種の生成だけでなく、さらに、次式で示されるようなCoの重合体抽出化学種の生成を示しているものと考えられる⁽²⁾⁽⁹⁾⁽¹³⁾。

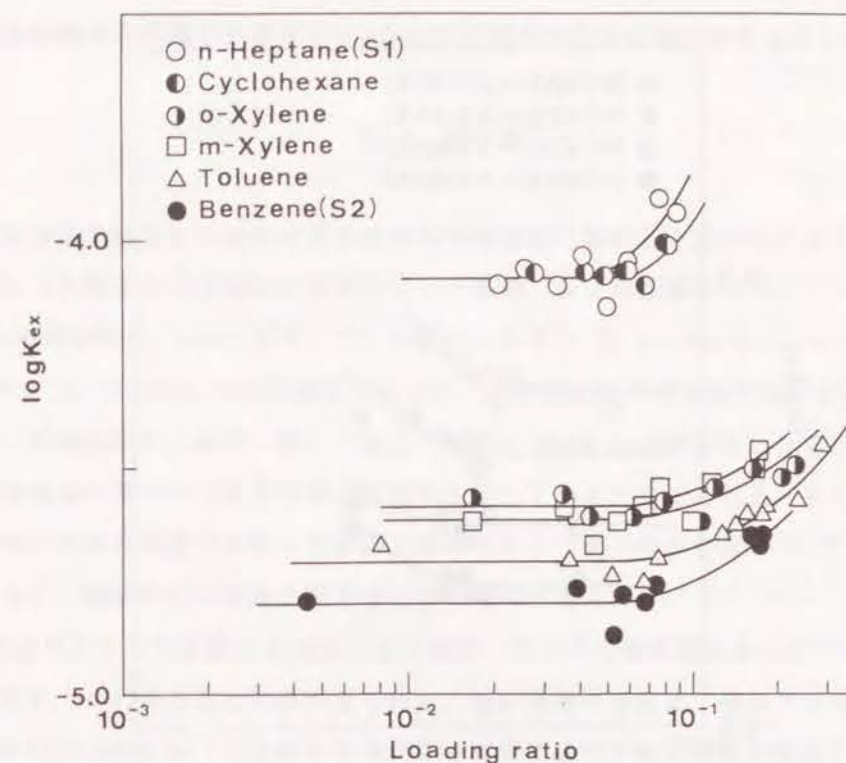
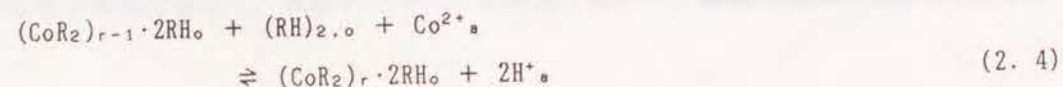


図2.4 Loadig比とCoの単量体抽出化学種の生成を仮定した抽出定数の関係
有機相: 1 ~ 40vol%D2EHPA
水相: $7.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{NO}_3$

図2.4から分かるように、Coの重合体抽出化学種の生成は、それぞれの希釈剤において、n-ヘプタンでは、 $L = 0.06 \sim 0.07$ 、シクロヘキサンでは、 $L = 0.07 \sim 0.08$ 、また、ベンゼン、トルエン、o-キシレンおよびm-キシレンでは、 $L = 0.08 \sim 0.1$ のほとんど同じ領域からCoの重合体抽出化学種の生成が起こっているものと考えられる。溶解パラメーターが小さく抽出性が良好なn-ヘプタンおよびシクロヘキサンでCoの重合体抽出化学種の生成するLoadig比の値が低くなっており、その他の希釈剤では、ほぼ同じLoadig比の値から、重合体抽出化学種の生成が起こっていることが分かる。Briskら⁽²⁾は、ケロシンで希釈したD2EHPAを用いて検討し、Loadig比の値が0.1以上でCoの重合体抽出化学種の生成が起こると報告している。また、駒澤ら⁽¹³⁾は、2-エチルヘキシルアルコールで希釈した場合、Coの重合体抽出化学種の生成は、 $L = 0.15 \sim 0.20$ の領域で起こると報告してお

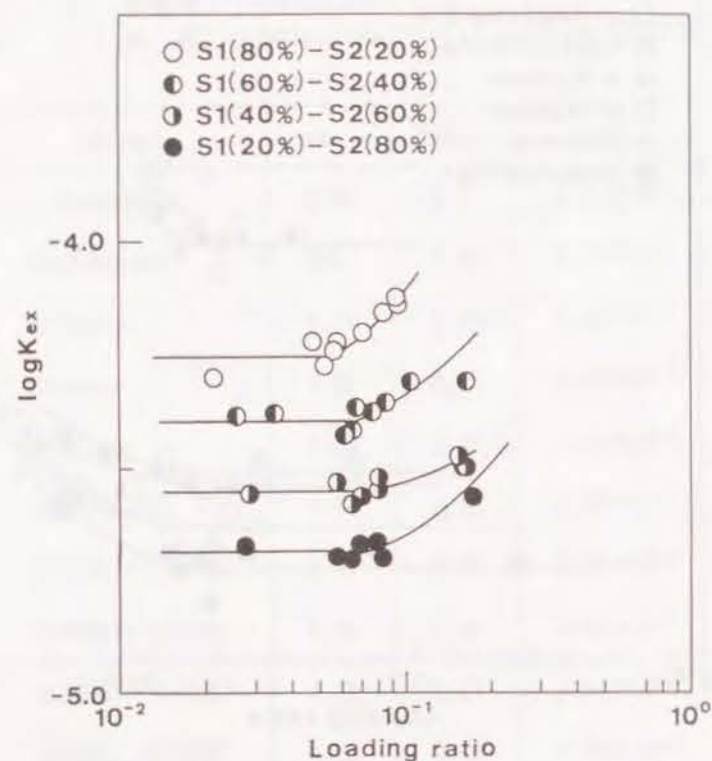


図2.5 Loading比とCoの単量体抽出化学種の生成を仮定した抽出定数の関係
有機相: 1 ~ 40vol% D2EHPA
水相: $7.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$

り、本実験で用いたような極性の低い希釈剤より比較的高いLoading比の値でのCoの重合体抽出化学種の生成は、2-エチルヘキシルアルコールが配位するため、本実験で用いたような極性の低い希釈剤中で見られるような四面体型錯体ではなく、八面体型錯体が生成するためだとしている。いずれにしても、極性の低い希釈剤を使用する場合、常に、比較的低いLoading比の値でのCoの重合体抽出化学種の生成を考慮する必要があると考えられる。

また、図2.5に示すように、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液を用いた場合、Coの重合体抽出化学種の生成が起こるLoading比の値は、n-ヘプタン(80%) - ベンゼン(20%)では、 $L = 0.06 \sim 0.08$ 、n-ヘプタン(60%) - ベンゼン(40%)では、 $L = 0.07 \sim 0.09$ 、n-ヘプタン(40%) - ベンゼン(60%) および n-ヘプタン(20%) - ベンゼン

(80%) では、 $L = 0.08 \sim 0.1$ となっており、ベンゼンの割合の増加とともに、連続的にCoの重合体抽出化学種が生成するLoading比の値が増加する傾向があることが分かる。

2.4 結論

極性反応や水素結合性が無視できる数種の有機溶媒で希釈したD2EHPAによるCoの抽出に関して、2, 3の側面から実験的に検討を行った結果、以下の結論を得た。

(1) Coの抽出性は、n-ヘプタン > シクロヘキサン > n-キシレン > o-キシレン > トルエン > ベンゼンの順で良好であった。この抽出性の増加順序は、希釈剤の溶解パラメーターの減少順序とほぼ一致しており、このことは、Coの抽出性に与える希釈剤の影響を正則溶液論に基づいて説明できる可能性を示していると考えられる。また、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した場合、溶解パラメーターの小さなn-ヘプタンの割合の増加とともに、連続的にCoの抽出性が良くなる傾向が見られた。

(2) 硝酸アンモニウム濃度を増加させた結果、すべての希釈剤において、その抽出性は酸性側にずれ、いわゆる塩析効果が見られた。塩析効果の程度は、硝酸アンモニウム濃度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と $7.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で比較した場合、希釈剤によって塩析効果の程度に違いがあり、特に、n-ヘプタンとシクロヘキサンで希釈した場合の塩析効果は、ベンゼン、トルエン、o-キシレンおよびn-キシレンで希釈した場合と比較してかなり小さいことが分かった。また、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した場合、塩析効果の程度は、ベンゼンの割合の増加とともに連続的な増加傾向を示した。

(3) Loading比 ($= L, [\text{Co}^{2+}]_0 / [(\text{RH})_2]_{0.1}$) の値とCoの単量体抽出化学種の生成について検討した結果、n-ヘプタンでは、 $L = 0.06 \sim 0.07$ 、シクロヘキサンでは、 $L = 0.07 \sim 0.08$ 、また、ベンゼン、トルエン、o-キシレンおよびn-キシレンでは、 $L = 0.08 \sim 0.1$ の領域からCoの重合体抽出化学種の生成が見られた。また、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した場合、ベンゼンの割合の増加とともに、Coの重合体抽出化学種の生成するLoading比の値は連続的に増加する傾向が見られた。いずれにしても、本実験で使用したような極性の低い有機溶媒でD2EHPAを希釈する場合、常に、低いLoading比の値からのCoの重合体抽出化学種の生成を考慮する必要があると考えられる。

2.5 文 献

- (1) D. C. Madigan: Aust. J. Chem., 13(1960), 58
- (2) M. L. Brisk and W. J. Mcmanamey: J. Appl. Chem., 19(1969), 103
- (3) M. L. Brisk and W. J. Mcmanamey: J. Appl. Chem., 19(1969), 109
- (4) T. Sato and T. Nakamura: J. Inorg. Nucl. Chem., 34(1972), 3721
- (5) R. Grimm and Z. Kolarik: J. Inorg. Nucl. Chem., 36(1973), 189
- (6) 芝田隼次, 堀内 正, 保与木茂樹, 西村山治: 日本金属学会誌, 38(4)(1974), 316
- (7) J. E. Barnes, J. H. Setchfield and G. O. R. Williams: J. Inorg. Nucl. Chem., 38(1976), 1065
- (8) J. S. Preston: Hydrometallurgy, 9(1982), 115
- (9) I. Komasaawa, T. Otake and I. Hattori: J. Chem. Eng. Jpn, 16(1983), 210
- (10) I. Komasaawa and T. Otake: J. Chem. Eng. Jpn, 17(1984), 417
- (11) G. M. Ritcey and B. H. Lucas: ISEC'74, London, (1974), 2437
- (12) C. J. Bouboulis: ISEC'77, Tronto, (1977), 32
- (13) I. Komasaawa, T. Otake and Y. Ogawa: J. Chem. Eng. Jpn, 17(1984), 410
- (14) A. F. M. Barton: Chem. Rev., 75(6)(1975), 731

第3章 単成分系希釈剤効果の 正則溶液論的検討

3.1 研究目的

希釈剤の影響は、多くの研究者により物理化学的に検討されているが⁽¹⁾⁻⁽¹⁷⁾、その抽出機構の複雑さに加えて希釈剤の影響は非常に複雑で、そのため、検討結果はどうしても定量性に欠けた複雑なものになりがちである。したがって、工学的あるいは実用的な意味からも、希釈剤の影響を、巨視的な立場から、定量的かつ簡単に評価できれば、それは意味のあることと考えられる。なかには、希釈剤の影響を E_r 値等のパラメーターによって定量的かつ簡単に示す試みもなされている⁽²⁾。

湿式製錬において希釈剤として使用されるものは、一般に極性の低い炭化水素類が多いことから、希釈剤の影響を近似的に取り扱う方法の一つとして正則溶液論 (regular solution theory) の適用が考えられる⁽¹⁸⁾。多くの研究者が正則溶液論的に希釈剤の影響を検討しているが⁽⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、定性的な研究が多く、しかも、極性の高い希釈剤も同時に取り扱っている場合が多いように見受けられ、その取り扱いに無理があるのではないと思われる。

Coを効率的に抽出する抽出剤として第2章で取り扱った有機リン化合物であるD2EHPAが知られている。また、塩化物イオン濃度の高い水溶液からCoを効率的に抽出する抽出剤として高分子量4級アンモニウム塩であるtri-n-octylmethylammonium chloride (TOMAC) が知られている。

D2EHPAによるCoの抽出に与える希釈剤の影響を検討した報告は少ない⁽³⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、しかし、なかには溶解パラメーターに結び付けて検討した報告も見られるが、定性的に取り扱っているにすぎない⁽³⁾。また、4級アンモニウム塩によるCoの抽出に対して、希釈剤の影響を正則溶液論的に検討した報告は少ない⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

第2章において、極性の低い希釈剤を用いた場合、D2EHPAによるCoの抽出に与える希釈剤の影響を正則溶液論に基づいて説明できる可能性を示した。

そこで、本章では、極性反応および水素結合性が無視できると考えられるような希釈剤だけを使用し、まず、有機リン化合物であるD2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出挙動および希釈剤の影響を、正則溶液論に基づいて定量的に検討し、さらに、高分子量4級アン

モニウム塩であるTOMACによる塩酸溶液からのCoの抽出挙動および希釈剤の影響を、テトラクロロコバルト錯イオンが抽出されるという簡単な抽出機構を仮定し、その抽出挙動および希釈剤の影響を正則溶液論に基づいて検討することを試みた。

3.2 実験方法

3.2.1 D2EHPAによるCoの抽出実験

有機相は、大八化学工業（株）製のDP8Rを、第2章と同じ方法により洗浄したものをD2EHPAとして使用し、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*n*-ヘプタンおよびシクロヘキサンにより、所定の抽出剤濃度になるように重量法により調整したものを使用した。ただし、D2EHPAの純度は、第2章と同じpH滴定により求めた結果、ジエステル分と微量のモノエステル分を合わせた純度は、99.6%であった。

供試水相は、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によりCo濃度 $0.002\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調整した硝酸アンモニウム濃度 $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ （イオン強度を一定にするために加えた）の溶液で、少量のアンモニア水で適宜pH調整して使用した。ただし、平衡水相pHが弱酸性になるように調整した。また、有機溶媒、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および硝酸アンモニウム等は、すべて試薬特級品（和光純薬（株）製）を使用した。

抽出操作、pH測定、Coの逆抽出およびCo濃度の分析は、第2章と同じ条件および方法で行った。

3.2.2 TOMACによるCoの抽出実験

有機相は、抽出剤として、東京化成（株）で特別に合成した tri-*n*-octylmethylammonium chloride (TOMAC) の高純度品を精製せずにそのまま使用し、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、四塩化炭素およびクロロベンゼンにより、所定の抽出剤濃度になるように重量法により調整したものを使用した。ただし、TOMACの純度は、ニトロベンゼンを用いたVolhard法により求めた結果、96.1%であった。また、TOMACを希釈剤に溶解させた場合の単位重量当りの容量 $V(w)$ を次の方法により求めた。

既知量のTOMACを各種希釈剤に溶解し、下式を用いて $V(w)$ を求めた結果、TOMACの溶解量

および希釈剤の種類に関係なくほぼ一定値を示したので、実験的に $V(w)$ を $1.1037\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ と決定した。ただし、希釈剤の容量は、25℃における見かけ密度を求め、重量法により決定した。

$$V(w) = (W_e + W_d - \rho V_d) / \rho W_e$$

W_e : TOMACの重量

W_d : 希釈剤の重量

ρ : TOMACが溶解した有機相の見かけ密度

V_d : 希釈剤の容量

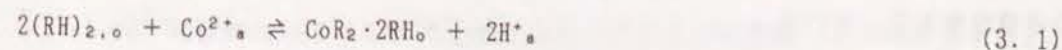
供試水相は、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によりCo濃度 $0.004\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調整した塩酸濃度 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を使用した。また、有機溶媒（すべて和光純薬（株）製）、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （国産化学（株）製）等はすべて試薬特級品を使用した。

抽出操作は、有機相および水相をそれぞれ 20cm^3 ずつ、容量 100cm^3 の共栓三角フラスコに入れ、25℃一定に調整した恒温水槽中で1時間振とうし平衡化させた。ただし、予備実験から1時間の振とうで十分抽出平衡に達していることが分かった。振とう後、ただちに遠心分離器で2相に分離し、両相から一定量の溶液を分取した後、平衡有機相中のCoは、 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩酸溶液で逆抽出し、平衡水相および逆抽出液中のCo濃度を原子吸光法で定量することにより、平衡水相および平衡有機相中のCo濃度を求めた。

3.3 D2EHPAによるCoの抽出に与える希釈剤効果の正則溶液論的検討

3.3.1 初期D2EHPA濃度の影響

D2EHPAによるCoの抽出は、一般に次式で示すことができる。



ただし、RHおよび $(\text{RH})_2$ は、それぞれD2EHPAおよびその二量体を示している。また、添字のaおよびoは、それぞれ水相および有機相を示している。式(3.1)で示される反応の熱力学的抽出定数 ($K^{\circ}_{d,i}$) は、次式で示される。

$$K^{\circ}_{d,i} = f_{\text{Co}}[\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH}]_o \gamma_{\text{H}^+}^2 [\text{H}^+]_a^2 / f_o^2 [(\text{RH})_2]_o^2 \gamma_{\text{Co}} [\text{Co}^{2+}]_a \quad (3.2)$$

ただし、 f_{co} および f_o は、それぞれ平衡有機相中のD2EHPAによるCoの抽出化学種およびD2EHPAの二量体の活量係数を示し、 γ_H および γ_{co} は、それぞれ平衡水相中の H^+ および Co^{2+} の活量係数を示している。本実験条件では、水相のイオン強度は一定と考えられるので、 $K_{d,1}^0$ は次式に書き改めることができる。

$$K_{d,1}^0 = f_{co}[CoR_2 \cdot 2RH]_o 10^{-2pH} / f_o^2[(RH)_2]_o^2 [Co^{2+}]_a \quad (3.3)$$

次に、新しく抽出定数 $K_{d,1}$ を定義する。

$$K_{d,1} = [CoR_2 \cdot 2RH]_o 10^{-2pH} / [(RH)_2]_o^2 [Co^{2+}]_a \quad (3.4)$$

さらに、式(3.4)を次式に変形する。

$$\log D - 2\log[(RH)_2]_o = \log K_{d,1} + 2pH \quad (3.5)$$

ただし、 D は分配係数を示す。式(3.5)から、その左辺を平衡pHに対してプロットすると傾き2の直線を示すことが予想できる。図3.1には、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*n*-ヘプタンおよびシクロヘキサンで希釈した4vol%のD2EHPAの場合を例として示す。実験結果は、本実験領域では、ほぼ傾き2の直線を示している。その他のD2EHPA濃度でも同様にほぼ傾き2の直線を示した。したがって、 $K_{d,1}$ は、その切片から求めることができる。

式(3.3)において、 f_{co} および f_o は無限希釈法則に従う理想的な状態が基準にとられている。そこで、有機相に対して仮想的な純粋溶液を基準とした場合の活量係数を $\hat{f}_i(\phi_o, \phi_{co}, \phi_d)$ とすると、 f_i との間には次の関係がある。

$$f_i = \hat{f}_i(\phi_o, \phi_{co}, \phi_d) / \hat{f}_i(\phi_d \rightarrow 1) \quad (3.6)$$

ただし、 ϕ_o 、 ϕ_{co} および ϕ_d は、それぞれ平衡有機相中の $(RH)_2$ 、 $CoR_2 \cdot 2RH$ および希釈剤の体積分率を示している。

$K_{d,1}$ に希釈剤自身の影響を見るためには、希釈剤自身の性質によって変化する項を分離してやる必要がある。したがって、式(3.3)、式(3.4)および式(3.6)から次式が導かれる。

$$\begin{aligned} \log K_{d,1} &= \log K_{d,1}^0 + 2\log\{\hat{f}_o(\phi_o, \phi_{co}, \phi_d) / \hat{f}_o(\phi_d \rightarrow 1)\} \\ &\quad - \log\{\hat{f}_{co}(\phi_o, \phi_{co}, \phi_d) / \hat{f}_{co}(\phi_d \rightarrow 1)\} \end{aligned} \quad (3.7)$$

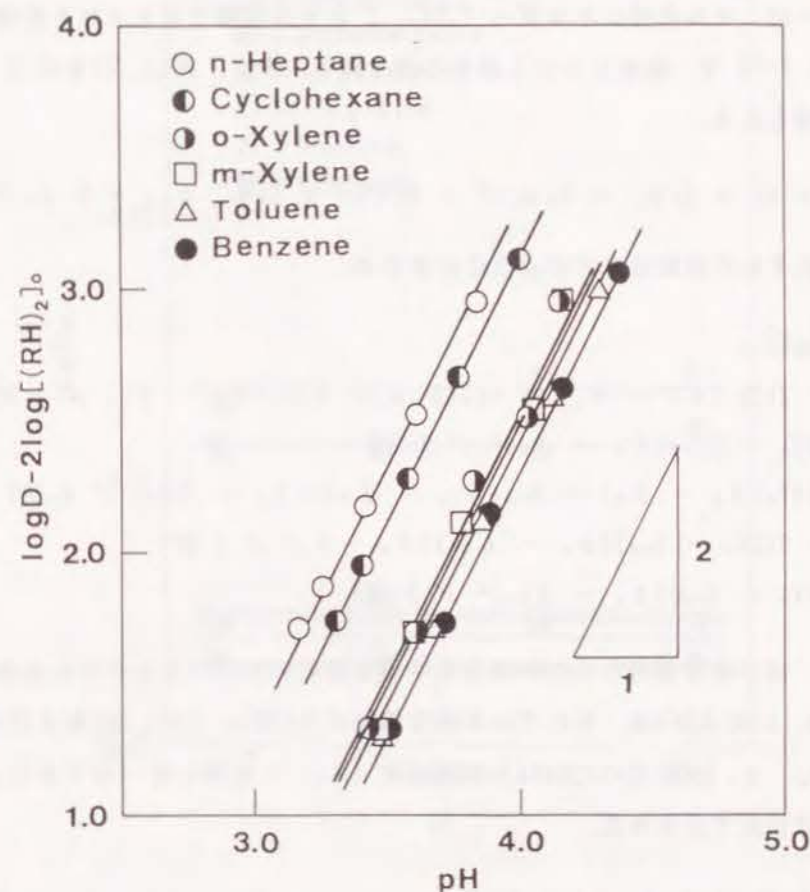


図3.1 数種の低極性希釈剤で希釈した4vol%D2EHPAによるCoの抽出

ここで、正則溶液論的に考察してみる。正則溶液論においてしばしば利用される Scatchard-Hildebrandの理論の適用は、2成分系溶液に限られていた。そこで、本研究では、Scatchard-Hildebrandの式を多成分系に適用できるように拡張した式を利用することにする。Scatchard-Hildebrandの多成分系への拡張式は、多成分系での過剰ギブス自由エネルギー $G^E (= -(\sum_i n_i V_i)(\sum_j \phi_j \delta_j - \sum_i \phi_i \delta_i))$ を成分 i のモル数で偏微分することにより次式で示すことができる。

$$\log \hat{f}_i = V_i \{ \sum_j \phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \} / 2.3RT \quad (3.8)$$

ただし、 V_i および δ_i は、それぞれ成分 i のモル容積および溶解パラメーターを示す。溶解パラメーターは、モル蒸発エネルギー ($\Delta E_{v,i}$) とモル容積で与えられる数値 ($(\Delta E_{v,i} / V_i)^{1/2}$) で、物質について固有の値である。次に、式(3.8)を式(3.7)に代入すると次式が得られる。

$$\log K_{d,i} = A_1 + B_1 \phi_o + C_1 \phi_o^2 + D_1 \phi_{co} + E_1 \phi_o \phi_{co} + F_1 \phi_{co}^2 \quad (3.9)$$

ただし、それぞれの係数は以下のように示される。

$$\begin{aligned} A_1 &= \log K_{d,i}^0 \\ B_1 &= -2\{2V_o(\delta_o - \delta_d) - V_{co}(\delta_{co} - \delta_d)\}(\delta_o - \delta_d) / 2.3RT \\ C_1 &= (2V_o - V_{co})(\delta_o - \delta_d)^2 / 2.3RT \\ D_1 &= 2\{2V_o(\delta_o - \delta_d) - V_{co}(\delta_{co} - \delta_d)\}(\delta_o - \delta_{co}) / 2.3RT \\ E_1 &= -2(2V_o - V_{co})(\delta_o - \delta_{co})(\delta_o - \delta_d) / 2.3RT \\ F_1 &= (2V_o - V_{co})(\delta_o - \delta_{co})^2 / 2.3RT \end{aligned}$$

ここで、 ϕ_o は平衡有機相中の Co の抽出化学種と遊離のD2EHPAを合わせた全体積分率を示し、添字の e 、 Co および d は、それぞれ平衡有機相中の $(RH)_2$ 、 $CoR_2 \cdot 2RH$ および希釈剤を示している。もし、 ϕ_o が初期のD2EHPAの体積分率 ($\phi_{o,i}$) に等しく一定であると仮定すると、式(3.9)は次式で示される。

$$\log K_{d,i} = A_2 + B_2 \phi_{co} + C_2 \phi_{co}^2 \quad (3.10)$$

ここで、

$$\begin{aligned} A_2 &= A_1 + B_1 \phi_{o,i} + C_1 \phi_{o,i}^2 \\ B_2 &= D_1 + E_1 \phi_{o,i} \\ C_2 &= F_1 \end{aligned}$$

である。

本実験領域では、 $K_{d,i}$ の対数値は平衡有機相中の Co 濃度には依存しないことは確認済みであり、また、第2章で示したように、 Co の抽出に伴う重合体の生成は、本実験領域では起こらないと考えられる。したがって、式(3.10)は簡単に次式で示すことができる。

$$\log K_{d,i} = A_1 + B_1 \phi_{o,i} + C_1 \phi_{o,i}^2 \quad (3.11)$$

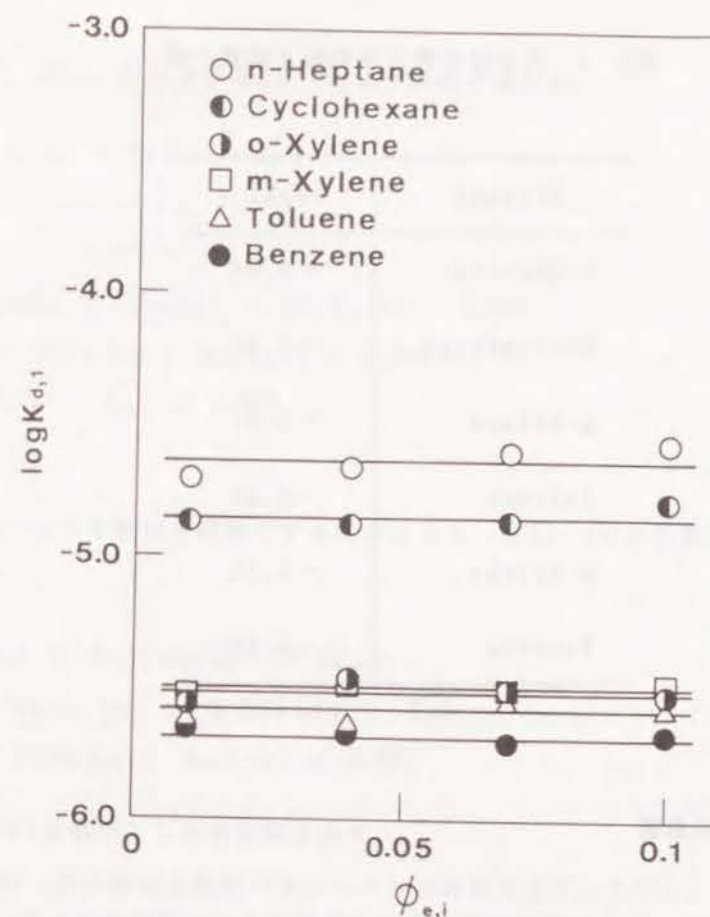


図3.2 数種の低極性希釈剤で希釈したD2EHPAの初期の体積分率と抽出定数の関係

式(3.11)から分かるように、 $K_{d,i}$ の対数値のD2EHPAの初期の体積分率への依存性を調べることで、その切片から $K_{d,i}^0$ を求めることができる。

図3.2は、 $K_{d,i}$ の対数値とD2EHPAの初期の体積分率の関係を示している。図3.2から、すべての希釈剤において、 $K_{d,i}$ はD2EHPAの初期の体積分率にほとんど依存しないことが分かる。このことは、D2EHPAの場合、式(3.11)の右辺の第2項および第3項が無視できるものと考えられる。したがって、 $K_{d,i}$ の値を $K_{d,i}^0$ と見なすことができる。表3.1に、実験結果から得られた各種希釈剤で希釈したD2EHPAの $K_{d,i}^0$ (各種抽出剤濃度での $K_{d,i}$ の平均値)の対数値を示す。

表3.1 見かけの熱力学的抽出定数の値

Diluent	$\log K_{d,1}^{\circ}$
n-Heptane	-4.64
Cyclohexane	-4.86
m-Xylene	-5.51
Toluene	-5.58
o-Xylene	-5.52
Benzene	-5.69

3.3.2 希釈剤の影響

これまでの実験では、その基準が希釈剤自身の性質によって変化するため、一定の基準に基づいて希釈剤の影響を検討することはできない。そこで、一定の基準から希釈剤の影響を見るために、次のような検討を行った。有機相に対してそれぞれの化学種の仮想的な純粋溶液を基準状態とすることにより、次に示すような見かけの熱力学的抽出定数 (\dot{K}_d) を定義する。

$$\dot{K}_d = \dot{f}_{Co}(\phi_o, \phi_{Co}, \phi_d) [CoR_2 \cdot 2RH]_o \cdot 10^{-2pH} / \dot{f}_o(\phi_o, \phi_{Co}, \phi_d)^2 [(RH)_2]_o^2 [Co^{2+}]_o \quad (3.12)$$

それぞれの化学種の仮想的な純粋溶液を基準状態とする利点は、その抽出反応が変化しない限り、希釈剤を使用するしないに関係なく \dot{K}_d が一定値を示すことである。そこで、式(3.3)、式(3.4)および式(3.12)から次式が導かれる。

$$K_{d,1}^{\circ} = \dot{K}_d (\dot{f}_o(\phi_d \rightarrow 1))^2 / \dot{f}_{Co}(\phi_d \rightarrow 1) \quad (3.13)$$

したがって、式(3.8)および式(3.13)より次式が導ける。

$$\log K_{d,1}^{\circ} = A_3 + B_3 \delta_d + C_3 \delta_d^2 \quad (3.14)$$

ここで、

$$A_3 = \log \dot{K}_d + (2V_o \delta_o^2 - V_{Co} \delta_{Co}^2) / 2.3RT$$

$$B_3 = -2(2V_o \delta_o - V_{Co} \delta_{Co}) / 2.3RT$$

$$C_3 = (2V_o - V_{Co}) / 2.3RT$$

である。

次に、ある一つの希釈剤を標準とすることにより、式(3.14)から次式を導くことができる。

$$\begin{aligned} & \{1 / (\delta_d - \delta_s)\} \log(K_{d,1}^{\circ} / K_{d,s}^{\circ}) \\ &= \{(2V_o - V_{Co}) / 2.3RT\} (\delta_d + \delta_s) \\ & \quad - 2(2V_o \delta_o - V_{Co} \delta_{Co}) / 2.3RT \end{aligned} \quad (3.15)$$

ここで、添字Sは標準とした希釈剤を示す。

図3.3に、 $K_{d,1}^{\circ}$ の対数値と溶解パラメーターの関係を示す。ただし、 $(2V_o - V_{Co}) / 2.3RT$ および $-2(2V_o \delta_o - V_{Co} \delta_{Co}) / 2.3RT$ の値は、n-ヘプタンを標準として、式(3.15)から最小二乗法により求めた値を用いた。図3.3に示すように、 $K_{d,1}^{\circ}$ の対数値と溶解パラメーターの間に2次関数的な関係が見られ、式(3.14)がこの現象を比較的良く表現しているものと考えられる。実験結果から、 $A_3 = -22.4$ 、 $B_3 = 4.87$ および $C_3 = -0.333$ が得られた。ただし、用いた溶解パラメーターの値は、n-ヘプタン：7.4、シクロヘキサン：8.2、m-キシレン：8.8、トルエン：8.9、o-キシレン：9.0 およびベンゼン：9.2である⁽²¹⁾。また、溶解パラメーターの単位は、慣習により $\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ が用いられている。ただし、D2EHPAの場合、先の式(3.11)に対する実験結果より、式(3.14)を抽出定数 $K_{d,1}$ に対する式とすることができる。また、有機相中のD2EHPA濃度が一定と見なせるような領域では、一般式として式(3.11)および式(3.14)から、一定のpHにおける分配係数(D)の対数値を溶解パラメーターの2次式で表現できる。ただし、D2EHPAの場合は、式(3.11)に対する実験結果より、式(3.11)の右辺の第2項および第3項に関する項は無視できる。

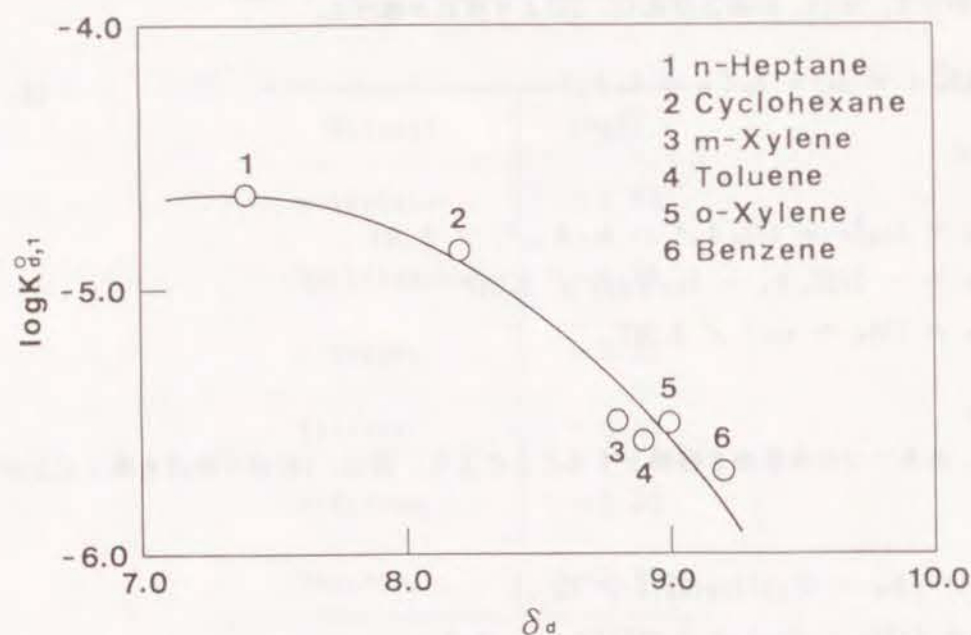
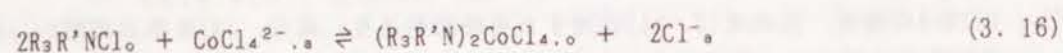


図3.3 希釈剤の溶解パラメーターと見かけの熱力学的抽出定数の関係

3.4 TOMACによるCoの抽出に与える希釈剤効果の正則溶液論的検討

3.4.1 初期TOMAC濃度の影響

TOMACによる塩化物溶液からのCoの抽出として、従来より一般的に考えられているテトラクロロコバルト錯イオンの抽出を仮定すると、その抽出反応は、簡単に次式で示すことができる。



ただし、 $R_3R'NCl$ は、TOMACを示す。式(3.16)で示される反応の熱力学的抽出定数($K_{d,1}^{\circ}$)は、次式で示される。

$$K_{d,1}^{\circ} = \frac{f_{Co}^{\circ} [(R_3R'N)_2CoCl_4]_o \gamma_{Cl^-}^2 [Cl^-]_o^2}{f_o^2 [R_3R'NCl]_o^2 \gamma_{Co}^{\circ} [CoCl_4^{2-}]_o} \quad (3.17)$$

ただし、 f_{Co}° および f_o° は、それぞれ平衡有機相中のTOMACによるCoの抽出化学種およびTOMACの活量係数を示しており、また、 γ_{Co}° および γ_{Cl^-} は、それぞれ平衡水相中の $CoCl_4^{2-}$ および Cl^- の活量係数を示している。平衡水相中には、 $CoCl_4^{2-}$ だけでなく各種コバルト錯イオン種が存在するが、本実験条件では、水相のイオン強度および Cl^- 濃度が一定と仮定できるので、 β_4 および $(1 + \sum \beta_i [Cl^-]_o)$ は一定と考えることができ、したがって、 $CoCl_4^{2-}$ の濃度を決定する必要はなく、平衡水相中のCoの全濃度を決定するだけでよい。ここで、 β_i は次式で示される反応の全安定度定数を示している。



したがって、式(17)は次式で示すことができる。

$$K_{d,1}^{\circ} = \frac{f_{Co}^{\circ} [(R_3R'N)_2CoCl_4]_o}{f_o^2 [R_3R'NCl]_o^2 [Co^{2+}]_{o,t}} \quad (3.19)$$

ただし、 $[Co^{2+}]_{o,t}$ は平衡水相中の全Co濃度を示している。式(3.19)において、 f_{Co}° および f_o° は無限希釈法則に従う理想的な状態が基準にとられている。そこで、平衡有機相に対して仮想的な純粋溶液を基準とした活量係数 $\hat{f}_i^{\circ}(\phi_o, \phi_{Co}, \phi_d)$ を考えると、3.3.1で示した式(3.6)と同じ関係が得られる。

$$\hat{f}_i^{\circ} = \hat{f}_i^{\circ}(\phi_o, \phi_{Co}, \phi_d) / \hat{f}_i^{\circ}(\phi_d \rightarrow 1) \quad (3.20)$$

ただし、 ϕ_{Co} および ϕ_o は、それぞれ平衡有機相中の $(R_3R'N)_2CoCl_4$ および $R_3R'NCl$ の体積分率を示している。ここで、次式で示される見かけの抽出定数($K_{d,1}^{\circ}$)を定義する。

$$K_{d,1}^{\circ} = [(R_3R'N)_2CoCl_4]_o / [R_3R'NCl]_o^2 [Co^{2+}]_{o,t} \quad (3.21)$$

次に、式(3.19)、式(3.20)、式(3.21)およびScatchard-Hildebrandの多成分系への拡張式($\log \hat{f}_i^{\circ} = V_i (\sum_j \phi_j (\delta_i - \delta_j))^2 / 2.3RT$)を用い、3.3.1において式(3.11)を導いた場合と同様に取り扱うことにより、次の関係を導くことができる(ただし、本実験領域において、 $K_{d,1}^{\circ}$ の対数値が有機相中のCo濃度に依存しないことは確認済み)。

$$\log K_{d,1}^{\circ} = A_4 + B_4 \phi_{o,1} + C_4 \phi_{o,1}^2 \quad (3.22)$$

ここで、

$$A_4 = \log K_{d,1}^{\circ}$$

$$B_4 = -2(V_{e_0}(\delta_e - \delta_d) - V_{co}(\delta_{co} - \delta_d))(\delta_e - \delta_d) / 2.3RT$$

$$C_4 = (2V_{e_0} - V_{co})(\delta_e - \delta_d)^2 / 2.3RT$$

である。ただし、 $\phi_{e,i}$ は初期のTOMACの体積分率を示し、添字のeおよびcoは、それぞれ平衡有機相中の $R_3R'NCl$ および $(R_3R'N)_2CoCl_4$ を示している。式(22)から分かるように、 $K_{d,1}^{\circ}$ の対数値のTOMACの初期の体積分率への依存性を調べることで、その切片から $K_{d,1}^{\circ}$ を求めることができる。

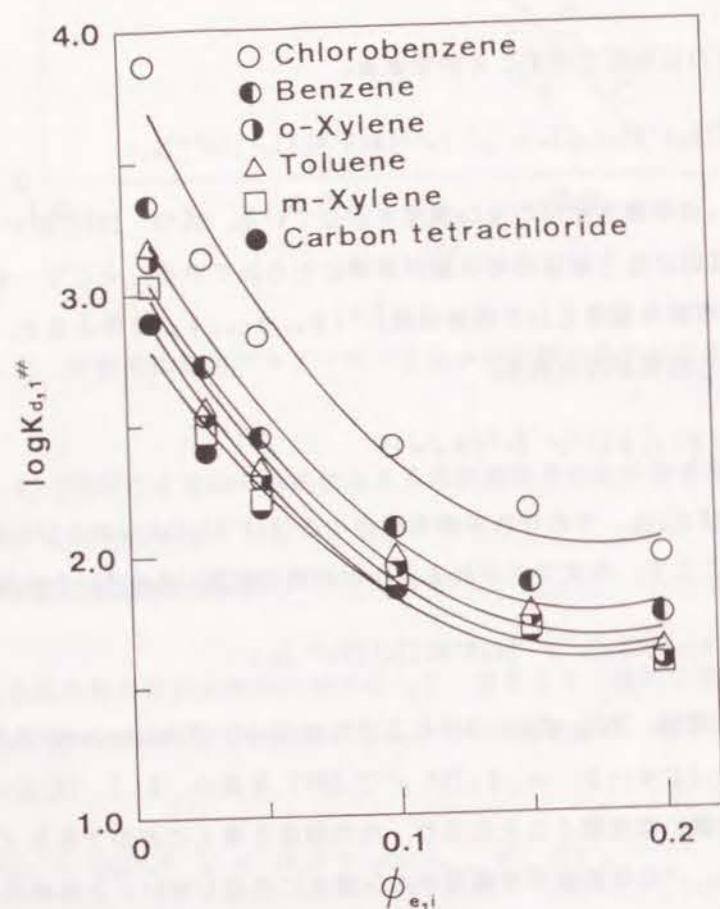


図3.4 数種の低極性希釈剤で希釈したTOMACの初期の体積分率と見かけの抽出定数の関係

表3.2 見かけの熱力学的抽出定数の値

Diluent	$\log K_{d,1}^{\circ}$
Chlorobenzene	3.89
Benzene	3.36
o-Xylene	3.14
Toluene	3.20
m-Xylene	3.03
Carbon tetrachloride	2.92

図3.4に、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、四塩化炭素およびクロロベンゼンで希釈したTOMACの $K_{d,1}^{\circ}$ の対数値とTOMACの初期の体積分率の関係を示す。実験結果は、式(3.22)から予想できるように、2次関数的な関係が見られ、式(3.22)を用いて、この現象を半定量的に表現できるものと考えられる。表3.2に、実験結果から得られた $K_{d,1}^{\circ}$ の対数値を示す。

3.4.2 希釈剤の影響

3.3.2と同様に、有機相に対してそれぞれの化学種の仮想的な純粋溶液を基準にとり、次に示す見かけの熱力学的抽出定数(\hat{K}_d°)を定義する。

$$\hat{K}_d^{\circ} = \hat{f}_{co}^{\circ}(\phi_e, \phi_{co}, \phi_d) [(R_3R'N)_2CoCl_4]_o / \hat{f}_e^{\circ}(\phi_e, \phi_{co}, \phi_d)^2 [R_3R'NCl]_o^2 [Co^{2+}]_{e,1} \quad (3.23)$$

次に、式(3.19)、式(3.20)、式(3.23)およびScatchard-Hildebrandの多成分系への

拡張式を用い、3. 3. 2において式(3. 14)を導いた場合と同様に取り扱うことにより、次の関係を導くことができる。

$$\log K_{d,1}^{\circ} = A_5 + B_5 \delta_d + C_5 \delta_d^2 \quad (3. 24)$$

ここで、

$$A_5 = \log K_{d,1}^{\circ} + (2V_o \delta_o^2 - V_{co} \delta_{co}^2) / 2.3RT$$

$$B_5 = -2(2V_o \delta_o - V_{co} \delta_{co}) / 2.3RT$$

$$C_5 = (2V_o - V_{co}) / 2.3RT$$

である。

図3. 5に、TOMACを用いた場合の $K_{d,1}^{\circ}$ の対数値と希釈剤の溶解パラメーターの関係を示す。ただし、式(3. 24)中の $(2V_o - V_{co}) / 2.3RT$ および $-2(2V_o \delta_o - V_{co} \delta_{co}) / 2.3RT$ の値は、クロロベンゼンを標準とし、3. 3. 2における場合と同様に、式(3. 15)の関

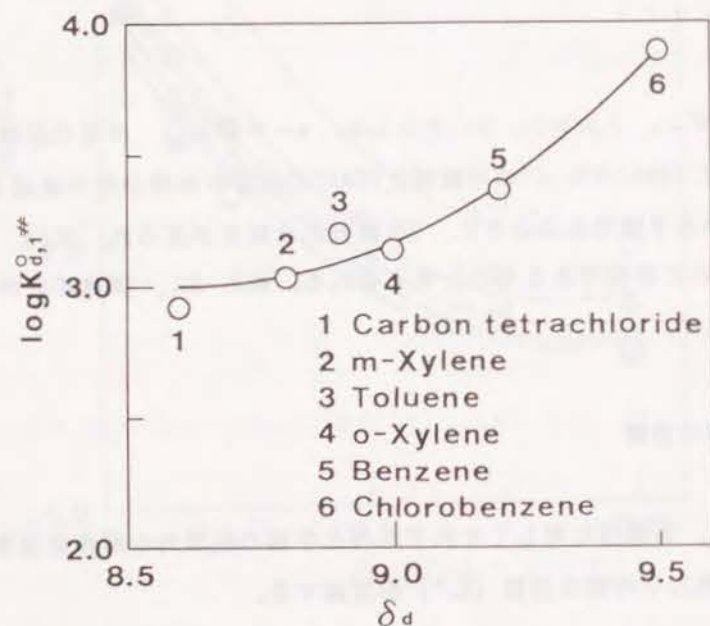


図3. 5 希釈剤の溶解パラメーターと見かけの熱力学的抽出定数の関係

係から、最小二乗法により求めた値を用いた。図3. 5に示すように、 $K_{d,1}^{\circ}$ の対数値と希釈剤の溶解パラメーターの間に、式(3. 24)から予想されるような2次関数的な関係が見られ、式(3. 24)がこの現象を比較的良く表現しているものと考えられる。実験結果から、 $A_5 = 87.8$ 、 $B_5 = -19.7$ 、 $C_5 = 1.14$ が得られた。ただし、用いた溶解パラメーターの値は、四塩化炭素：8.6、クロロベンゼン：9.5⁽²¹⁾を用い、ベンゼン、トルエン、o-キシレンおよびm-キシレンについては、3. 3. 2で示した値を用いた。また、式(3. 22)および式(3. 24)から、 $K_{d,1}^{\circ}$ を消去することにより、見かけの抽出定数 $K_{d,1}$ を溶解パラメーターの2次式で示すことができる。また、TOMACの濃度が一定と見なせる領域では、さらに、分配係数(D)の対数値を溶解パラメーターの2次式で表現することが可能である。図3. 6に、3vol %のTOMACを用いた場合の $K_{d,1}$ の対数値および5vol %のTOMACを用いた場合のDの対数値と溶解パラメーターの関係を例として示す。実験結果は、予想されるように、2次関数的な関係が見られる。

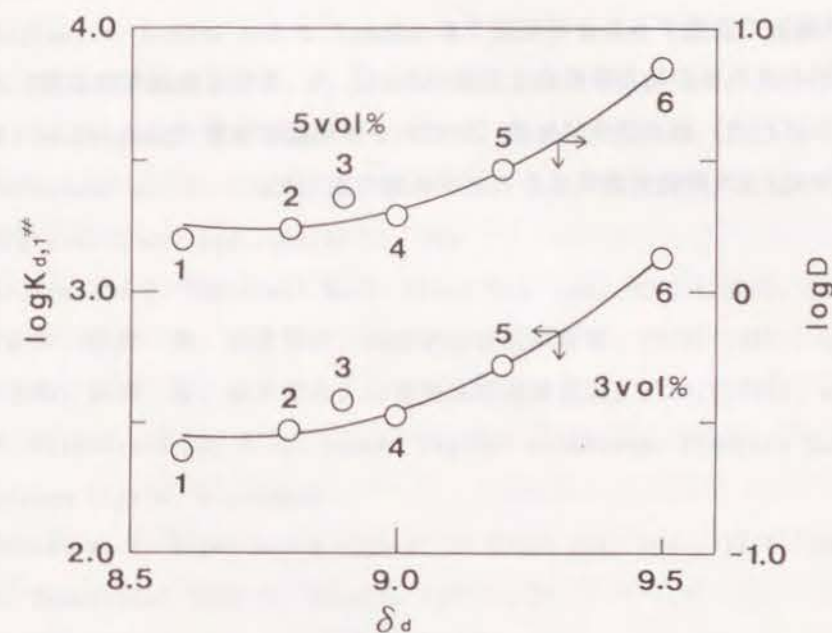


図3. 6 希釈剤の溶解パラメーターと見かけの抽出定数および分配係数の関係

3.5 結 論

有機リン化合物であるD2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出挙動および単成分系希釈剤の影響を正則溶液論に基づいて定量的に検討を試みた。また、4級アンモニウム塩であるTOMACによる塩酸溶液からのCoの抽出に対して、テトラクロロコバルト錯イオンが抽出されるという簡単な抽出機構を仮定し、その抽出挙動および希釈剤の影響を、正則溶液論的に考察することにより、以下の結論を得た。

(1) D2EHPAの抽出定数 ($\log K_{d,1}$) は、D2EHPAの初期の体積分率に依存せず、ほとんど一定値を示した。このことは、理論式におけるD2EHPAの初期の体積分率の1次および2次の項が無視できるものと考えられる。

(2) D2EHPAの見かけの熱力学的抽出定数 ($\log K_{d,1}^{\circ}$ 、基準は無限希釈状態、または、抽出定数 ($\log K_{d,1}$)) および分配係数 ($\log D$) を希釈剤の溶解パラメーター (δ_d) を用いて、2次関数で表現することが可能であった。

(3) TOMACの見かけの抽出定数 ($\log K_{d,1}^{\circ}$) は、TOMACの初期の体積分率を用いて、半定量的に、2次関数で表現することが可能であった。

(4) TOMACの見かけの熱力学的抽出定数 ($\log K_{d,1}^{\circ}$ 、基準は無限希釈状態)、見かけの抽出定数 ($\log K_{d,1}$) および分配係数 ($\log D$) を希釈剤の溶解パラメーター (δ_d) を用いて、半定量的に、2次関数で表現することが可能であった。

3.6 文 献

- (1) H. Freiser: Anal. Chem., 41(10)(1969), 1354
- (2) Yu. G. Prolov, A. A. Pushkov and V. V. Sergievsky: ISEC'71, London, (1971), 1236
- (3) G. M. Ritcey and B. H. Lucas: ISEC'74, London, (1974), 2347
- (4) C. Abbruzzese: ISEC'83, Denver, (1983), 472
- (5) S. Siekierski and R. Olszer: J. Inorg. Nucl. Chem., 25(1963), 1351
- (6) T. Omori, T. Wakabayashi, S. Oki and N. Suzuki: J. Inorg. Nucl. Chem., 26(1964), 2265
- (7) T. Wakabayashi, S. Oki, T. Omori and N. Suzuki: J. Inorg. Nucl. Chem., 26(1964), 2255
- (8) H. A. Mottola and H. Freiser: Talanta, 13(1966), 55
- (9) N. Suzuki, K. Akiba and T. Kanno: Anal. Chim. Acta., 43(1968), 311
- (10) I. Kojima, M. Uchida and M. Tanaka: J. Inorg. Nucl. Chem., 32(1970), 1333
- (11) H. M. N. H. Irving and R. H. Al-Jarrah: Anal. Chim. Acta., 63(1973), 79
- (12) D. R. Spink and D. N. Okuhara: ISEC'74, London, (1974), 2527
- (13) S. Narayanan and N. Rao: Bull. Chem. Soc. Jpn, 55(1982), 1943
- (14) E. Högfeld: Chem. Ind., (6)(1976), 184
- (15) T. Kojima and H. Fukutomi: Bull. Chem. Soc. Jpn, 60(4)(1987), 1309
- (16) 新苗正和, 斎藤 勇, 浜田善久: 公害資源研究所彙報, 17(2)(1987), 19
- (17) 新苗正和, 斎藤 勇, 浜田善久: 公害資源研究所彙報, 17(4)(1988), 41
- (18) J. H. Hildebrand and R. L. Scott: Regular solutions, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1962)
- (19) I. Komazawa, T. Otake and Y. Ogawa: J. Chem. Eng. Jpn., 17(4)(1984), 410
- (20) C. J. Bouboulis: ISEC'77, Tronto, (1977), 21
- (21) A. F. M. Barton: Chem. Rev., 75(6)(1975), 731

第4章 混合希釈剤効果の正則溶液論的検討

4.1 研究目的

溶媒抽出法において、金属の抽出に対する希釈剤の影響は、多くの研究者により物理化学的に検討されているが⁽¹⁾⁻⁽¹⁷⁾、抽出機構の複雑さに加えて希釈剤の影響は非常に複雑で、そのため、検討結果はどうしても定量的に欠けた複雑なものになりがちである。したがって、希釈剤の影響を、定量的かつ簡単に示すことができれば、それは意味のあることと考えられる。

第2章において、*n*-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈したD2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出を検討した結果、その組成比とCoの抽出性、塩析効果および重合体の生成するLoading比の値との間に連続的に変化する関係が見られた。したがって、これら混合希釈剤の影響を定量的に検討してみることは重要なことと考えられる。また、第3章において、D2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出およびTOMACによる塩酸溶液からのCoの抽出に与える希釈剤の影響を、正則溶液論におけるScatchard-Hildebrandの多成分系への拡張式を用いて、その抽出挙動および希釈剤の影響を検討し、正則溶液論に基づいて定量的あるいは半定量的に説明できる可能性を示した。これまでも、希釈剤の影響を正則溶液論に基づいて検討した報告は見られ⁽⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、なかには2種類の有機溶媒を混合した混合希釈剤の影響を正則溶液論的に検討した報告も見られるが⁽¹¹⁾⁽¹⁷⁾、いずれも定性的に取り扱っているだけで、なかには極性の高いクロロホルムを用いて検討しており⁽¹¹⁾、その取り扱いに無理があるのではないかと考えられるものもある。そこで、本章においては、極性反応や水素結合性の無視できるような2種類の有機溶媒を混合した混合希釈剤を用いて、D2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出挙動および希釈剤組成の影響を正則溶液論に基づいて定量的に検討し、さらに、TOMACによる塩酸溶液からのCoの抽出に対し、テトラコバルトクロロ錯イオンが抽出されるという簡単な抽出機構を仮定し、その抽出挙動および希釈剤組成の影響を、定量的または半定量的に取り扱うことを目的として、正則溶液論に基づいて考察することを試みた。

4.2 実験方法

4.2.1 D2EHPAによるCoの抽出実験

有機相は、抽出剤として、大八化学工業(株)製のDP8Rを、第2章で示した同じ方法により洗浄したものをD2EHPAとして使用し、*n*-ヘプタンとベンゼンの混合溶液により、所定の抽出剤濃度になるように重量法により調整したものを使用した。ジエステル分と微量のモノエステル分を合わせたD2EHPAの純度は99.6%であった。

供試水相は、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によりCo濃度 $0.002\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調整した硝酸アンモニウム濃度 $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (イオン強度を一定にするために加えた)の溶液であり、少量のアンモニア水で適宜pH調整して使用した。ただし、平衡水相pHが弱酸性になるように調整した。また、*n*-ヘプタン、ベンゼン、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および硝酸アンモニウム等は、すべて試薬特級品(和光純薬(株)製)を使用した。

抽出操作、pH測定、逆抽出操作およびCo濃度の分析等は、第2章で示した同じ条件および方法により行った。

4.2.2 TOMACによるCoの抽出実験

有機相は、抽出剤として、東京化成(株)で特別に合成したTOMACを精製せずにそのまま使用し、四塩化炭素とクロロベンゼンの混合溶液により、所定の抽出剤濃度になるように重量法により調整したものを使用した。ただし、TOMACの純度は、ニトロベンゼンを用いたVolhard法により求めた結果、96.1%であった。また、TOMACを希釈剤に溶解させた場合の単位重量当りの容量 $V(w)$ は、第3章の3.2.2で示した同じ方法により実験的に $V(w)$ を $1.1037\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ と決定した。

供試水相は、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によりCo濃度 $0.004\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調整した塩酸濃度 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を使用した。また、四塩化炭素、クロロベンゼン(以上、和光純薬(株)製)、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国産化学(株)製)等は、すべて試薬特級品を使用した。

抽出操作、逆抽出操作およびCo濃度の分析等は、すべて第3章の3.2.2で示した同じ条件および方法で行った。

4.3 D2EHPAによるCoの抽出に与える混合希釈剤効果の正則溶液論的検討

4. 3. 1 初期D2EHPA濃度の影響

2種類の低極性有機溶媒を混合した混合希釈剤の影響を定量的に検討する目的で、n-ヘプタン (S1) とベンゼン (S2) の混合溶液でD2EHPAを希釈した場合について検討した。

各種組成のn-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した4vol%D2EHPAを例として、第3章の式(3. 5)に基づいて、 $\log D - 2\log[(RH)_2]_o$ と平衡pHの関係を示したのが図4. 1である。ただし、ここで、DはCoの分配係数を示し、RHおよび $(RH)_2$ は、それぞれD2EHPAおよびその二量体を示している。また、添字のoは有機相を示している。

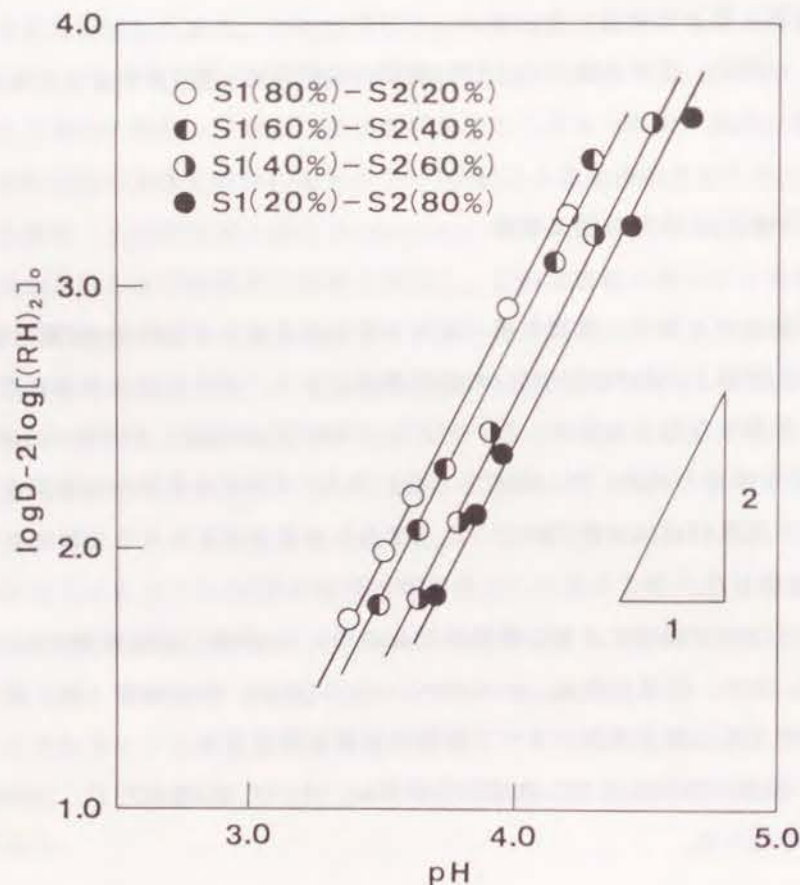


図4. 1 n-ヘプタン (S1) とベンゼン (S2) の混合溶液で希釈した4vol%D2EHPAによるCoの抽出

図4. 1から分かるように、本実験領域では、ほぼ傾き2の直線を示している。このことは、第3章で示したD2EHPAによるCoの抽出機構が、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した場合についても成立することを示している。したがって、抽出定数 ($K_{d,2}$) は、その切片から求めることができる。その他のD2EHPA濃度においても同様にほぼ傾き2の直線を示した。

次に、第3章の3. 3. 1と同様に、Scatchard-Hildebrandの多成分系への拡張式を用いて、正則溶液論に基づいて考察することにより、2成分系混合溶液で希釈した場合の抽出定数 ($\log K_{d,1}$) を次式で示すことができる。

$$\log K_{d,1} = A_1 + B_1 \phi_{co} + C_1 \phi_{co}^2 \quad (4. 1)$$

ここで、

$$A_1 = A_2 + B_2 \phi_{e,1} + C_2 \phi_{e,1}^2$$

$$B_1 = D_2 + E_2 \phi_{e,1}$$

$$C_1 = F_2$$

$$A_2 = \log K_{d,1}^0$$

$$B_2 = -2[2V_e\{(\delta_e - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\phi_{d,2}^0\}^2 - V_{co}\{(\delta_{co} - \delta_{d1})(\delta_e - \delta_{d1}) - (\delta_{d1} - \delta_{d2}) \times (2\delta_{d1} - \delta_e - \delta_{co})\phi_{d,2}^0 + (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2\phi_{d,2}^0\}] / 2.3RT$$

$$C_2 = (2V_e - V_{co})\{(\delta_e - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\phi_{d,2}^0\}^2 / 2.3RT$$

$$D_2 = 2[2V_e\{(\delta_e - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\phi_{d,2}^0\} - V_{co}\{(\delta_{co} - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\phi_{d,2}^0\}](\delta_e - \delta_{co}) / 2.3RT$$

$$E_2 = -2(2V_e - V_{co})\{(\delta_e - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\phi_{d,2}^0\} \times (\delta_e - \delta_{co}) / 2.3RT$$

$$F_2 = (2V_e - V_{co})(\delta_e - \delta_{co})^2 / 2.3RT$$

である。ここで、 $K_{d,1}^0 (= f_{co}[CoR_2 \cdot 2RH]_o 10^{-2pH} / f_e^2[(RH)_2]_o^2[Co^{2+}]_e)$ 、 f_{co} および f_e は、それぞれ平衡有機相中の $CoR_2 \cdot 2RH$ および $(RH)_2$ の活量係数を示し、添字aは水相を示している)は、見かけの熱力学的抽出定数を示し、 ϕ_{co} および $\phi_{e,1}$ は、それぞれ平衡有機相中の $CoR_2 \cdot 2RH$ およびD2EHPAの初期体積分率を示している。また、Vおよび δ は、それぞれモル容積および溶解パラメーターを示し、添字のe、Coおよびdは、それぞれ平衡有機相中

の $(\text{RH})_2$ 、 $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH}$ および希釈剤を示している。また、 δ_{d1} および δ_{d2} は、希釈剤が成分1および成分2の2成分からなる場合のそれぞれの溶解パラメーターを示し、 $\phi_{d,2}^0$ は、成分2の体積分率 ($\phi_{d,1}^0 + \phi_{d,2}^0 = 1$ 、 $\phi_{d,1}^0$ は、成分1の体積分率)を示す。また、 $K_{d,j}$ および $K_{d,j}^0$ の添字jは、希釈剤が1成分からなる場合は1、2成分からなる場合は2とする。ただし、ここでは、第3章と同様に、平衡有機相中のCoの抽出化学種と遊離のD2EHPAを合わせた全体積分率が初期のD2EHPAの体積分率 ($\phi_{e,1}$) に等しく、一定であると仮定している。また、本実験領域では、平衡有機相中のCo濃度に依存しないことは確認済みであり、また、第2章で示したように、Coの抽出に伴う重合体の生成は本実験領域では起こらないと考えられるので、式(4.1)は、次式で示すことができる。

$$\log K_{d,j} = A_2 + B_2 \phi_{e,1} + C_2 \phi_{e,1}^2 \quad (4.2)$$

したがって、混合溶液で希釈した場合の抽出定数 $K_{d,2}$ の対数値のD2EHPAの初期の体積分率への依存性を調べることで、その切片から $K_{d,2}^0$ を求めることができる。

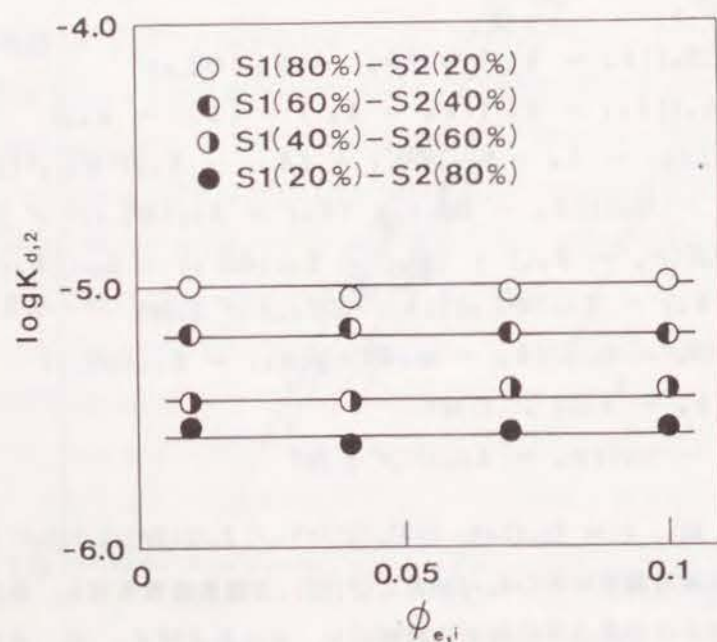


図4.2 n-ヘプタン (S1) とベンゼン (S2) の混合溶液で希釈したD2EHPAの初期の体積分率と抽出定数の関係

表4.1 見かけの熱力学的抽出定数の値

Diluent	$\log K_{d,2}^0$
S1(80%) - S2(20%)	-5.01
S1(60%) - S2(40%)	-5.19
S1(40%) - S2(60%)	-5.43
S1(20%) - S2(80%)	-5.58

図4.2は、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した場合の $K_{d,2}$ の対数値とD2EHPAの初期の体積分率の関係を示している。図4.2から、 $K_{d,2}$ はD2EHPAの初期の体積分率にほとんど依存しないことが分かる。このことは、式(4.2)の右辺の第2項および第3項が無視できるものと考えられる。したがって、 $K_{d,2}$ の値を $K_{d,2}^0$ と見なすことができる。表4.1に、実験結果から得られた、各種組成のn-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈したD2EHPAの $K_{d,2}^0$ (各種抽出剤濃度での $K_{d,2}$ の平均値)の対数値を示す。

4.3.2 希釈剤組成の影響

次に、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液でD2EHPAを希釈した場合の、希釈剤組成の影響を検討した。

第3章で示した式(3.13)の関係を、希釈剤が2成分からなる場合に適用すると、次式で示すことができる。

$$K_{d,2}^0 = \dot{K}_d \{ \dot{f}_e (\phi_{d1} + \phi_{d2} \rightarrow 1) \}^2 / \dot{f}_{Co} (\phi_{d1} + \phi_{d2} \rightarrow 1) \quad (4.3)$$

ここで、 \dot{K}_d は、有機相に対してそれぞれの化学種の仮想的な純粋溶液を基準状態とした場合の見かけの熱力学的抽出定数 ($= \dot{f}_{Co} (\phi_e, \phi_{Co}, \phi_d) [\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH}]_0 \cdot 10^{-2\text{pH}} / \dot{f}_e (\phi_e, \phi_{Co}, \phi_d)^2 [(\text{RH})_2]_0 \cdot [\text{Co}^{2+}]_0$ 、 \dot{f}_{Co} および \dot{f}_e は、それぞれ有機相に対して仮想的な純粋溶液を基準とした場合の $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{RH}$ および $(\text{RH})_2$ の活量係数を示す)を示している。

したがって、第3章の式(3.13)で示した希釈剤が1成分からなる場合の $K_{d,1}^0$ の式と式(4.3)から K_d を消去し、それに対して式(3.8)で示したScatchard-Hildebrandの多成分系への拡張式を代入することにより次式が得られる。

$$\log K_{d,2}^0 = A_3 + B_3 \Phi_{d,2}^0 + C_3 \Phi_{d,2}^{0^2} \quad (4.4)$$

または、

$$\log K_{d,2}^0 = A_4 + B_4 \delta_{d'} + C_4 \delta_{d'}^2 \quad (4.5)$$

ここで、

$$A_3 = \log K_{d,1}^0$$

$$B_3 = 2(2V_e(\delta_e - \delta_{d1}) - V_{co}(\delta_{co} - \delta_{d1}))(\delta_{d1} - \delta_{d2}) / 2.3RT$$

$$C_3 = (2V_e - V_{co})(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 / 2.3RT$$

$$A_4 = \log K_d + (2V_e \delta_e^2 - V_{co} \delta_{co}^2) / 2.3RT$$

$$B_4 = -2(2V_e \delta_e - V_{co} \delta_{co}) / 2.3RT$$

$$C_4 = (2V_e - V_{co}) / 2.3RT$$

である。

また、式(4.5)の混合希釈剤の溶解パラメーター($\delta_{d'}$)は、それぞれの希釈剤成分の体積分率平均として式(4.6)で示される。

$$\delta_{d'} = \delta_{d1} \Phi_{d,1}^0 + \delta_{d2} \Phi_{d,2}^0 \quad (4.6)$$

図4.3は、先の実験で求めた $K_{d,2}^0$ の対数値をベンゼンの組成および式(4.6)により求めた溶解パラメーター($\delta_{d'}$)に対してプロットした結果を示している。ただし、図中のn-ヘプタンおよびベンゼン、それぞれ単独で希釈した場合の見かけの熱力学的抽出定数($\log K_{d,1}^0$)の値は、第3章で求めた値を用いた。

図4.3から分かるように、式(4.4)および式(4.5)から予想されるような2次関数的な関係は見られず、ほとんど直線的な関係を示している。このことは、n-ヘプタンまたはベンゼンのどちらか一方による溶質の選択的溶解和が優勢となり、この現象を複雑にしているものと考えられる。また、Högfeldtは⁽¹⁴⁾、ベンゼンと四塩化炭素の混合溶液を用いた場合、固体状態で1:1型の化学種の生成が起こることを示し、同様の化学種の生成が溶液状

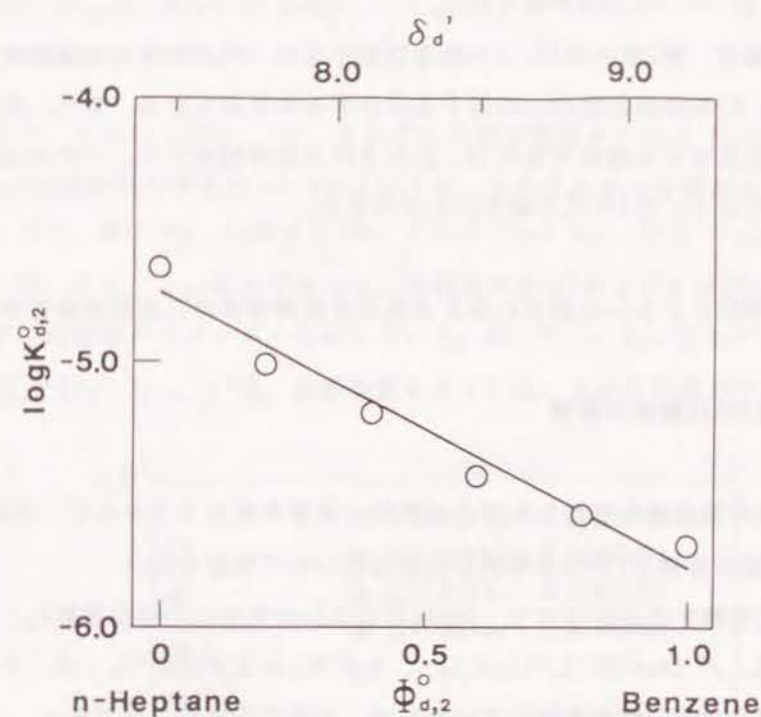


図4.3 n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液の組成と見かけの熱力学的抽出定数の関係

態でも起こり、そのことが、この混合溶液を溶解パラメーターを用いた正則溶液論的アプローチでは説明できない原因と考えている。本実験で用いたn-ヘプタンとベンゼンの混合溶液に対しても、同様の相互作用が起こっている可能性も考えられる。いずれにしても、式(4.6)より求めた混合希釈剤の溶解パラメーター($\delta_{d'}$)によつては、定量的な説明には至らないということ、つまり、相互作用がない限り、混合希釈剤は単成分系希釈剤として取り扱えるはずであるが、上述のような相互作用が原因となり、単成分系希釈剤と同じには取り扱えないということである。2成分とも極性の低い有機溶媒(本実験では、n-ヘプタンおよびベンゼン)を用いた場合でも、混合溶液になると、希釈剤の影響を、正則溶液論的には説明できないが、式(4.4)および式(4.5)の右辺の第3項は非常に小さく、無視できるものと仮定してやることにより、希釈剤組成または $\delta_{d'}$ の1次式が半経験式として利

用できるのではないかと考えられる。実験結果より、 $A_3 = -4.74$ 、 $B_3 = -1.02$ および
 $A_4 = -0.540$ 、 $B_4 = -0.568$ が得られた。

また、D2EHPAの場合、第3章の式(3.11)および先の式(4.2)に対する実験結果より、式(4.4)または式(4.5)を抽出定数 $K_{d,2}$ に対する式とすることができる。また、有機相中のD2EHPA濃度が一定と見なせる領域では式(4.2)および上記の結果から、一定のpHのDの対数値を希釈剤組成または $\delta_{d,1}$ の1次式で表すことができる。

4.4 TOMACによるCoの抽出に与える混合希釈剤効果の正則溶液論的検討

4.4.1 初期TOMAC濃度の影響

2種類の低極性有機溶媒を混合した混合希釈剤の影響を検討する目的で、四塩化炭素とクロロベンゼンの混合溶液でTOMACを希釈した場合について検討した。

第3章と同様に考察することにより、TOMACによるCoの見かけの抽出定数 $K_{d,1}^{\#}$ ($= [(R_3R'N)_2CoCl_4]_o / [R_3R'NCl]_o^2 [Co^{2+}]_{a,t}$ 、 $R_3R'NCl$ および $[Co^{2+}]_{a,t}$ は、それぞれTOMACおよび平衡水相中の全Co濃度を示している)は、次式で示すことができる。

$$\log K_{d,1}^{\#} = A_5 + B_5 \phi_{co} + C_5 \phi_{co}^2 \quad (4.7)$$

ここで、

$$A_5 = A_6 + B_6 \phi_{e,1} + C_6 \phi_{e,1}^2$$

$$B_5 = D_6 + E_6 \phi_{e,1}$$

$$C_5 = F_6$$

$$A_6 = \log K_{d,1}^{\circ}$$

$$B_6 = -2[2V_o((\delta_o - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\Phi_{d,2}^{\circ})^2 - V_{co}((\delta_{co} - \delta_{d1})(\delta_o - \delta_{d1}) - (\delta_{d1} - \delta_{d2}) \times (2\delta_{d1} - \delta_o - \delta_{co})\Phi_{d,2}^{\circ} + (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2\Phi_{d,2}^{\circ 2})] / 2.3RT$$

$$C_6 = (2V_o - V_{co})((\delta_o - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\Phi_{d,2}^{\circ})^2 / 2.3RT$$

$$D_6 = 2[2V_o((\delta_o - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\Phi_{d,2}^{\circ}) - V_{co}((\delta_{co} - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\Phi_{d,2}^{\circ})](\delta_o - \delta_{co}) / 2.3RT$$

$$E_6 = -2(2V_o - V_{co})((\delta_o - \delta_{d1}) + (\delta_{d1} - \delta_{d2})\Phi_{d,2}^{\circ}) \times (\delta_o - \delta_{co}) / 2.3RT$$

$$F_6 = (2V_o - V_{co})(\delta_o - \delta_{co})^2 / 2.3RT$$

である。ここで、 ϕ_{co} および $\phi_{e,1}$ は、それぞれ平衡有機相中の $(R_3R'N)_2CoCl_4$ の体積分率およびTOMACの初期体積分率を示し、 V および δ は、それぞれモル容積および溶解パラメーターを示す。また、添字のe、Coおよびdは、それぞれ $R_3R'NCl$ 、 $(R_3R'N)_2CoCl_4$ および希釈剤を示している。また、 δ_{d1} および δ_{d2} は、希釈剤が成分1および成分2の2成分からなる場合の、それぞれの溶解パラメーターを示している。 $K_{d,1}^{\circ}$ ($= f_{co}^{\#} [(R_3R'N)_2CoCl_4]_o / f_{e,1}^{\# 2} [R_3R'NCl]_o^2 [Co^{2+}]_{a,t}$ 、 $f^{\#}$ は、活量係数を示す)は、見かけの熱力学的抽出定数を示す。

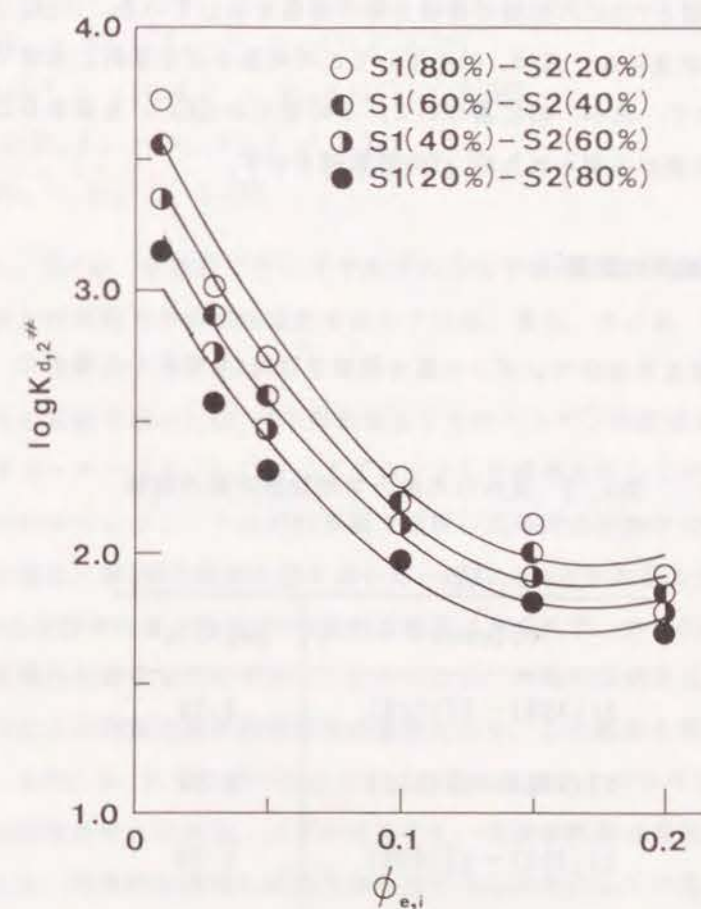


図4.4 四塩化炭素 (S2) とクロロベンゼン (S1) の混合溶液で希釈したTOMACの初期の体積分率と見かけの抽出定数の関係

また、 $\phi_{d,2}^0$ は、成分2の体積分率 ($\phi_{d,1}^0 + \phi_{d,2}^0 = 1$, $\phi_{d,1}^0$ は、成分1の体積分率) を示す。また、 $K_{d,j}^0$ および $K_{d,j}^0$ の添字jは、希釈剤が1成分からなる場合は1、2成分からなる場合は2とする。ただし、ここでは、第3章と同じく、平衡有機相中のCoの抽出化学種と遊離のTOMACを合わせた全体積分率が、初期のTOMACの体積分率 ($\phi_{e,1}$) に等しく一定であると仮定している。本実験条件では、 $\log K_{d,j}^0$ は、平衡有機相中のCo濃度に関係なくほとんど一定であることは、実験により確認済みであるので、式(4.7)中の右辺第2項および第3項は無視でき、したがって、式(4.7)は、次式で示すことができる。

$$\log K_{d,j}^0 = A_6 + B_6 \phi_{e,1} + C_6 \phi_{e,1}^2 \quad (4.8)$$

図4.4に、四塩化炭素 (S2) とクロロベンゼン (S1) の各種組成の混合溶液で希釈した場合の $K_{d,2}^0$ の対数値とTOMACの初期の体積分率の関係を示している。 $\log K_{d,2}^0$ と $\phi_{e,1}$ の間に2次関数的な関係が見られ、式(4.8)を用いてこの現象を半定量的に表現できるものと考えられる。したがって、式(4.8)に基づいて、その切片から $K_{d,2}^0$ を求めることができる。

表4.2に、実験結果から得られた $K_{d,2}^0$ の対数値を示す。

4.4.2 希釈剤組成の影響

次に、四塩化炭素とクロロベンゼンの混合溶液でTOMACを希釈した場合の、希釈剤組成の

表4.2 見かけの熱力学的抽出定数の関係

Diluent	$\log K_{d,2}^0$
S1(80%) - S2(20%)	3.75
S1(60%) - S2(40%)	3.59
S1(40%) - S2(60%)	3.39
S1(20%) - S2(80%)	3.18

影響を検討した。

4.3.2と同様に考察することにより、次式が導ける。

$$\log K_{d,2}^0 = A_7 + B_7 \phi_{d,2}^0 + C_7 \phi_{d,2}^{0^2} \quad (4.9)$$

または、

$$\log K_{d,2}^0 = A_8 + B_8 \delta_{d'} + C_8 \delta_{d'}^2 \quad (4.10)$$

ここで、

$$\begin{aligned} A_7 &= \log K_{d,1}^0 \\ B_7 &= 2\{2V_e(\delta_e - \delta_{d1}) - V_{Co}(\delta_{Co} - \delta_{d1})\}(\delta_{d1} - \delta_{d2}) / 2.3RT \\ C_7 &= (2V_e - V_{Co})(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 / 2.3RT \\ A_8 &= \log \hat{K}_d^0 + (2V_e \delta_e^2 - V_{Co} \delta_{Co}^2) / 2.3RT \\ B_8 &= -2(2V_e \delta_e - V_{Co} \delta_{Co}) / 2.3RT \\ C_8 &= (2V_e - V_{Co}) / 2.3RT \end{aligned}$$

である。ただし、 \hat{K}_d^0 は、有機相に対してそれぞれの化学種の仮想的な純粋溶液を基準状態とした場合の見かけの熱力学的抽出定数を示している。また、 $\delta_{d'}$ は、式(4.6)で示されている。

図4.5は、先の実験で求めた $K_{d,2}^0$ の対数値をクロロベンゼンの組成および式(4.6)より求めた溶解パラメーター ($\delta_{d'}$) に対してプロットした結果を示している。ただし、四塩化炭素およびクロロベンゼン、それぞれ単独で希釈した場合の見かけの熱力学的抽出定数 ($\log K_{d,1}^0$) の値は、第3章で求めた値を用いた。図4.5から分かるように、式(4.9)および式(4.10)から予想されるような2次関数的な関係は見られず、先のD2EHPAの場合と同様に、ほとんど直線的な関係を示している。このことは、四塩化炭素またはクロロベンゼンのどちらか一方による溶質の選択的溶媒和が優勢となり、この現象を複雑にしているものと考えられる。また、4.3.2で述べたように、四塩化炭素とクロロベンゼンの相互作用が起こっている可能性も考えられる。いずれにしても、混合希釈剤の溶解パラメーター ($\delta_{d'}$) によつては、定量的な説明には至らないということを示している。しかし、4.3.2と同様に、式(4.9)または式(4.10)の右辺の第3項は非常に小さく、無視できるものと仮定してやることにより、希釈剤組成または $\delta_{d'}$ の1次式が半経験式として利用できるのでは

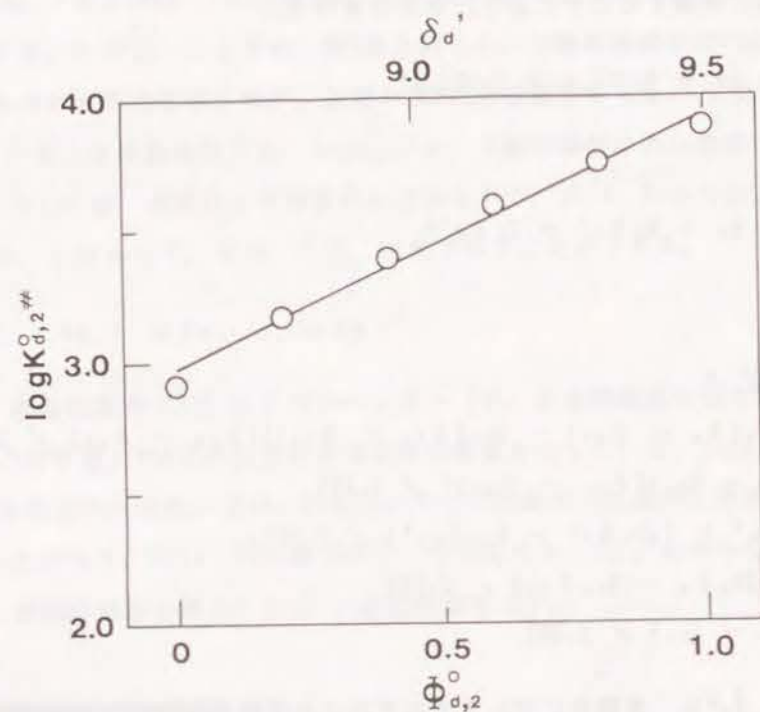


図4.5 四塩化炭素とクロロベンゼンの混合溶液の組成と見かけの熱力学的抽出定数の関係

ないかと考えられる。実験結果より、 $A_7 = 2.97$ 、 $B_7 = 0.969$ および $A_8 = -6.29$ 、 $B_8 = 1.08$ が得られた。また、先に示した式(4.8)および式(4.9)または式(4.10)、さらに、図4.5で示した実験結果より、見かけの抽出定数 $K_{d,2}^0$ の対数値を希釈剤組成または体積分率から見積った溶解パラメーター(δ_d')の1次式で表すことができる。また、有機相中のTOMACの濃度が一定と見なせる領域では、さらに、分配係数Dの対数値を希釈剤組成または δ_d' の1次式で表すことができる。図4.6に、3vol%のTOMACを用いた場合の $K_{d,2}^0$ の対数値および5vol%のTOMACを用いた場合のDの対数値とクロロベンゼンの組成および δ_d' との関係を例として示す。図4.6から分かるように、予想された直線関係を示している。

4.5 結 論

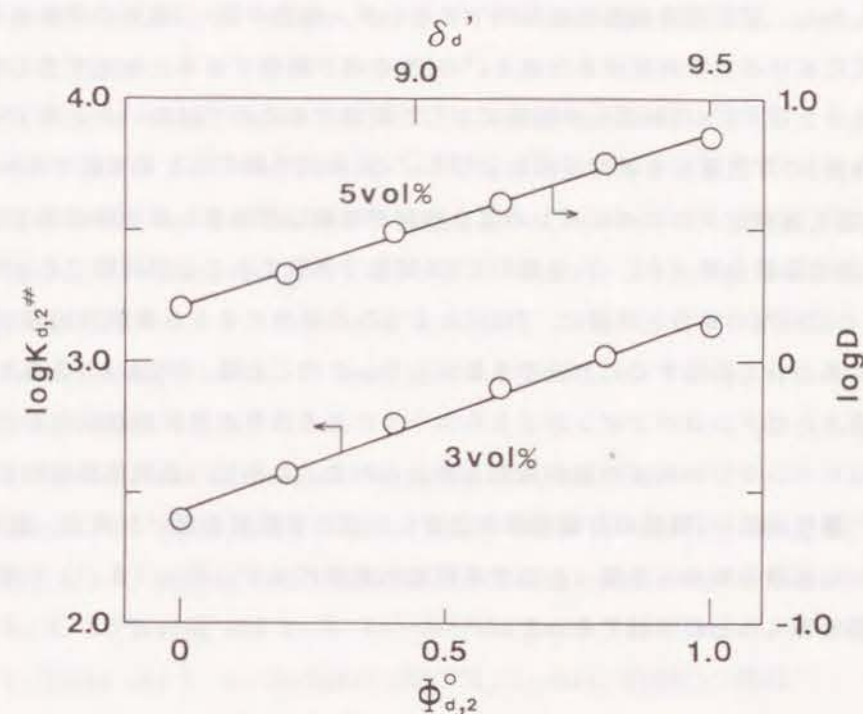


図4.6 四塩化炭素とクロロベンゼンの混合溶液の組成と見かけの抽出定数および分配係数の関係

極性の低い2種類の有機溶媒を混合した混合希釈剤の影響を定量的に検討することを目的として、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈したD2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出および四塩化炭素とクロロベンゼンの混合溶液で希釈した場合のTOMACによる塩酸溶液からのCoの抽出に対して、正則溶液論的に検討を試みた。その結果、以下の結論を得た。

- (1) n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈したD2EHPAの場合、抽出定数($\log K_{d,2}$)は、D2EHPAの初期の体積分率に依存せず、ほとんど一定値を示した。このことは、理論式におけるD2EHPAの初期の体積分率の1次および2次の項が無視できるものと考えられる。
- (2) D2EHPAの見かけの熱力学的抽出定数($\log K_{d,2}^0$ 、基準は無限希釈状態、または、抽出定数($\log K_{d,2}$)に与える希釈剤組成の影響を検討した結果、直線関係を示した。この

ことは、*n*-ヘプタンまたはベンゼンのどちらか一方による溶質の選択的溶媒和、または、*n*-ヘプタンとベンゼンの相互作用が原因と考えられ、体積分率から見積った混合希釈剤の溶解パラメーター ($\delta_d' = \delta_{d1}\phi_{d,1}^0 + \delta_{d2}\phi_{d,2}^0$) では、定量的に説明できないと考えられる。しかし、正則溶液論的には説明できないが、極性の低い2種類の希釈剤を用いた場合、理論式における希釈剤組成または δ_d' の2次の項が無視できると仮定することにより、希釈剤組成または δ_d' の1次式を半経験式として利用できるのではないかと考えられる。また、分配係数*D*の対数値も希釈剤組成および δ_d' の1次式で表すことが可能であった。

(3) 四塩化炭素とクロロベンゼンの混合溶液で希釈した場合、本実験条件では、簡単にTOMACの初期の体積分率 ($\phi_{d,1}$) を用いて2次関数で表現することが可能であった。

(4) 先のD2EHPAの場合と同様に、TOMACによるCoの抽出に与える希釈剤組成の影響を正則溶液論に基づいて表現することはできなかった。このことは、D2EHPAの場合と同様に、四塩化炭素またはクロロベンゼンのどちらか一方による溶質の選択的溶媒和または四塩化炭素とクロロベンゼンの相互作用が原因と考えられる。しかし、正則溶液論的には説明できないが、極性の低い2種類の有機溶媒を混合した混合希釈剤を用いた場合、抽出性と希釈剤組成または体積分率から見積った混合希釈剤の溶解パラメーター (δ_d') の間に、半経験的な関係を導くことが可能であった。

4. 6 文 献

- (1) H. Freiser: Anal. Chem., 41(10)(1969), 1354
- (2) Yu. G. Prolov, A. A. Pushkov and V. V. Sergievsky: ISEC'71, London, (1971), 1236
- (3) G. M. Ritcey and B. H. Lucas: ISEC'74, London, (1974), 2437
- (4) C. Abbruzese: ISEC'83, Denver, (1983), 427
- (5) S. Siekierski and R. Olszer: J. Inorg. Nucl. Chem., 25(1963), 1351
- (6) T. Omori, T. Wakabayashi, S. Oki and N. Suzuki: J. Inorg. Nucl. Chem., 26(1964), 2265
- (7) T. Wakabayashi, S. Oki, T. Omori and N. Suzuki: J. Inorg. Nucl. Chem., 26(1964), 2255
- (8) H. A. Mottola and H. Freiser: Talanta, 13(1966), 55
- (9) N. Suzuki, K. Akiba and T. Kanno: Anal. Chim. Acta., 43(1968), 311
- (10) I. Kojima, M. Uchida and M. Tanaka: J. Inorg. Nucl. Chem., 32(1970), 1333
- (11) H. M. N. H. Irving and R. H. Al-Jarrah: Anal. Chim. Acta., 63(1973), 79
- (12) D. R. Spink and D. N. Okuhara: ISEC'74, London, (1974), 2527
- (13) S. Narayanan and N. Reo: Bull. Chem. Soc. Jpn, 55(1982), 1943
- (14) E. Högfeltdt: Chem. Ind., (6)(1976), 184
- (15) T. Kojima and H. Fukutomi: Bull. Chem. Soc. Jpn, 60(4)(1987), 1309
- (16) 新苗正和, 斎藤 勇, 浜田善久: 公害資源研究所彙報, 17(2)(1987), 19
- (17) 新苗正和, 斎藤 勇, 浜田善久: 公害資源研究所彙報, 17(4)(1988), 41

第5章 希釈剤効果に関する界面化学的検討

5.1 研究目的

溶媒抽出法において用いられる抽出剤は、一般に、界面活性剤と考えられている。これら抽出剤の界面活性は、同じ分子中に疎水基と親水基の両方を持ち、その両親媒性に起因している。ただし、抽出剤の界面活性剤としての性質の理解が進んでいるにも関わらず、抽出過程での界面現象の意義を考える場合に、完全にその重要性が認められているとは言えない。例えば、Freiserは、金属の抽出において界面の影響は重要でないと述べており、一方、Hansenは、界面での金属の抽出反応の重要性を述べている⁽¹⁾。このことは、溶媒抽出法において、界面化学の立場からの検討がまだ十分に行われていないことの証拠とも言える。また、溶媒抽出法において界面を取り扱った研究例においても、多くの場合、金属の抽出反応速度の数学モデル、または、金属の分配等から間接的に取り扱っているに過ぎない。したがって、界面と溶液本体の物理化学的研究から導かれる、より直接的な実験的検討が望まれている。1967年に、McDowellとColemann⁽²⁾によって、U-アミン硫酸塩系に対して、その抽出機構を解明するために界面張力の測定が初めて導入されて以来、界面に注目したより直接的な実験的検討は、ほとんどなされていないというのが現状である。特に、希釈剤の影響を界面化学的に検討した報告はほとんど見られない。

工業的に広く利用されている抽出剤にD2EHPAがある。D2EHPAは、界面活性剤であり、しかも、水への溶解度が小さいため、界面がその抽出反応に重要な位置を占めると考えられる⁽³⁾。

そこで本章においては、主として有機リン化合物である抽出剤D2EHPAを各種希釈剤に溶解した溶液の界面張力を実験的に測定し、その結果に基づき、抽出剤の界面活性に与える希釈剤の影響および抽出剤の界面活性と金属の抽出性の間の関係を検討することを主な目的として行った結果を報告する。

5.2 実験方法

有機相は、主な抽出剤として高純度のD2EHPA（純度99%、半井化学（株）製）を精製せずにそのまま使用し、これをn-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼンおよびo-キシレン

に所定抽出剤濃度になるように適宜溶解して調整した。また、2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPNA) として大八化学（株）製PC88A（純度95.5%）を精製せずに使用した。

水相には、硝酸濃度 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定の水溶液を供試水相として使用したが、Fe(III)の抽出実験においては、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を所定Fe(III)濃度に調整した上記硝酸水溶液を供試水相として使用した。

界面張力の測定に際しては、有機相と水相の体積比 $0/\text{A}$ を1とし、試料溶液を温度 25°C 一定に保持した恒温水槽中で24時間以上静置した後、Wilhelmyガラスプレート法を用い、実測検量法に基づき界面張力を測定した。Fe(III)の抽出実験においては、有機相と水相を $1/5\text{cm}^3$ ずつ、 50cm^3 の共栓三角フラスコに分取し、温度 25°C 一定とした恒温水槽中で15分間静置した後、1時間振とうし抽出反応を平衡化させた。予備実験より、1時間の振とうで抽出反応は十分平衡に達していることが分かった。振とう後、恒温水槽中で30分間静置した後、平衡水相中のFe(III)濃度を原子吸光法により定量した。また、平衡有機相中のFe(III)濃度を供試水相中のFe(III)濃度から平衡水相中のFe(III)濃度を差し引くことにより求め、Fe(III)の分配係数(D_F)を計算した。また、有機溶媒および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等は、すべて試薬特級品（半井化学（株）製）を使用した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 界面化学的考察

界面張力と界面に吸着した抽出剤化学種の化学ポテンシャルとの間には、次に示すギブスの吸着等温式が成り立つ。

$$d\gamma = - \sum_j \Gamma_j d\mu_{j,i} \quad (5.1)$$

ここで、 γ 、 Γ および μ は、それぞれ界面張力、抽出剤の界面過剰量（界面 1m^2 当りの吸着量）および化学ポテンシャルを示す。また、添字の j および i は、それぞれ抽出剤化学種およびその物理量が界面に関するものであることを示す。

界面に吸着する抽出剤化学種が一種類だけであるとすると、式(5.1)は次式で示すように簡単になる。

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_{1,1} \quad (5.2)$$

界面に吸着した抽出剤化学種が溶液本体と平衡状態にある場合、次の関係がある。

$$\mu_{1,o} = \mu_{1,1} = \mu_{1,a} \quad (5.3)$$

ここで、添字のaおよびoは、それぞれ水相および有機相本体を示している。また、 $\mu_{1,o}$ および $\mu_{1,a}$ は両溶液相を理想溶液であると仮定すると、それぞれ次式で示される。

$$\mu_{1,o} = \mu^{\circ}_{1,o} + RT \ln C_{1,o} \quad (5.4)$$

$$\mu_{1,a} = \mu^{\circ}_{1,a} + RT \ln C_{1,a} \quad (5.5)$$

ここで、 μ° およびCは、それぞれ化学種1の標準化学ポテンシャルおよびその溶液本体での濃度を示している。

したがって、式(5.2)、(5.3)および式(5.4)から、次の関係式を導くことができる。

$$\Gamma_1 = -d\gamma / 2.3RT d \log C_{1,o} \quad (5.6)$$

また、式(5.2)、(5.3)および式(5.5)から、同様に、次の関係を導くことができる。

$$\Gamma_1 = -d\gamma / 2.3RT d \log C_{1,a} \quad (5.7)$$

以上のことから、ギブスの吸着等温式を考える場合、溶液本体として有機相または水相のどちらからでも考えることができる。

そこで、D2EHPAを抽出剤として用い、溶液本体に有機相を考えた場合について考察する。D2EHPAは、一般に、有機相中で単量体および二量体の二つの状態で平衡を保って存在していることが知られており、両者の間には次式で示す平衡関係がある。



したがって、二量体化定数 (K_2) は、次式で示される。

$$\begin{aligned} K_2 &= [R_2H_2]_o / [RH]_o^2 \\ &= C_{2,o} / C_{1,o}^2 \end{aligned} \quad (5.9)$$

ここで、RHおよび R_2H_2 は、それぞれD2EHPAの単量体および二量体化学種を示し、 $C_{1,o}$ お

よび $C_{2,o}$ は、それぞれ有機相本体中のD2EHPAの単量体および二量体濃度を示している。また、D2EHPAの水相への溶解度は非常に小さいので⁽⁴⁾⁽⁵⁾、抽出剤の初期の式量濃度 (C_F) は、次式で示すことができる。

$$\begin{aligned} C_F &= C_{1,o} + 2C_{2,o} \\ &= C_{1,o} + 2K_2 C_{1,o}^2 \end{aligned} \quad (5.10)$$

D2EHPAは有機相中で、大部分が二量体として存在していることが知られている。したがって、D2EHPAの二量体濃度は概ね初期の式量濃度 C_F の半分と考えることができ、単量体濃度 $C_{1,o}$ を次式で示すことができる。

$$\begin{aligned} C_{1,o} &= (C_{2,o} / K_2)^{1/2} \\ &= (C_F / 2K_2)^{1/2} \end{aligned} \quad (5.11)$$

D2EHPA等の有機リン化合物系抽出剤は、界面において単量体化学種が活性および優勢と考えられていることから⁽⁴⁾⁽⁶⁾、有機相本体中では、二量体が主成分であるが、界面に吸着するのは単量体 (単量体の抽出剤の陰イオン化学種も考えられるが、本実験条件では、水相の硝酸濃度が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と比較的高いことから考えて無視できる⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁷⁾) だけと仮定する。

そこで、式(5.11)を式(5.6)に代入することにより、ギブスの吸着等温式を次式のように変形することができる。

$$\Gamma_1 = -d\gamma / 2.3RT d(1/2 \log C_F) \quad (5.12)$$

次に、溶液本体として水相を考えることにする。有機相と水相への抽出剤の分配平衡は、一般に次のように表すことができる。



したがって、分配平衡定数 (K_3) は、次式で示される。

$$\begin{aligned} K_3 &= [R_2H_2]_o / [RH]_a^2 \\ &= C_{2,o} / C_{1,a}^2 \end{aligned} \quad (5.14)$$

したがって、式(5.14)から、水相中における抽出剤の単量体化学種濃度は、次式で示す

ことができる。

$$C_{1,s} = (C_{2,o} / K_3)^{1/2} \quad (5.15)$$

先に述べたように、有機相中ではD2EHPAはほとんど二量体で単量体は無視でき、また、水相への溶解度も小さいので、 $C_{2,o}$ は、初期の抽出剤の式量濃度 C_F の半分と考えられる。したがって、式(5.15)は、次式に書き改めることができる。

$$C_{1,s} = (C_F / 2K_3)^{1/2} \quad (5.16)$$

式(5.16)を式(5.7)に代入すると

$$\Gamma_1 = -d\gamma / 2.3RTd(1/2\log C_F) \quad (5.17)$$

となり、式(5.12)とまったく同じ式になる。

次に、単分子層吸着を仮定すると、ラングミュアの吸着等温式を用いることにより、溶液本体として有機相または水相を考えた場合、それぞれについて、次式で示される関係が導かれる。

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \Gamma_{1\infty} KC_{1,o} / (1 + KC_{1,o}) \\ &= \Gamma_{1\infty} K' C_F^{1/2} / (1 + K' C_F^{1/2}) \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \Gamma_{1\infty} K'' C_{1,s} / (1 + K'' C_{1,s}) \\ &= \Gamma_{1\infty} K'' C_F^{1/2} / (1 + K'' C_F^{1/2}) \end{aligned} \quad (5.19)$$

ただし、ここで、

$$K' = K(2K_2)^{-1/2} \quad (5.20)$$

$$K'' = K''(2K_3)^{-1/2} \quad (5.21)$$

である。また、 K と K'' の間には次の関係がある。

$$K = K''(K_2 / K_3)^{1/2} \quad (5.22)$$

ここで、 $\Gamma_{1\infty}$ は、飽和吸着状態における界面過剰量、 K および K'' は吸着定数を示している。以上の検討から、溶液本体として有機相または水相のどちらを考えた場合でも同じ取り扱いが可能であることが分かる。そこで、本章では、溶液本体に有機相を考え検討を行った。

5.3.2 界面張力測定

5.3.1で示した式(5.12)から分かるように、測定した界面張力 γ を $1/2\log C_F$ に対してプロットすれば、その傾きから界面過剰量 Γ_1 を求めることができる。

図5.1aから図5.1dにD2EHPAをそれぞれn-ヘプタン、シクロヘキサン、o-キシレンおよびベンゼンに溶かした溶液の γ と $1/2\log C_F$ の関係を示す。いずれの希釈剤を用いた場合も、あるD2EHPA濃度以上で、特にo-キシレンおよびベンゼンの場合その傾向が顕著であるが、 γ が急激に減少する。また、 $\gamma - 1/2\log C_F$ プロットの傾きがほぼ一定になる領域がある。この一定の傾きを示す領域は、界面へのD2EHPAの単分子層吸着していることを示していると考えられる。

5.3.3 Γ_1 と $C_F^{1/2}$ の関係

次に、式(5.12)の関係に基づいて、先の5.3.2に述べた各種希釈剤に関する実験結果からほぼ一定の傾きを示す領域を直線近似により処理し界面過剰量 Γ_1 を求め、 Γ_1 と $C_F^{1/2}$ の関係を示したのが図5.2aから図5.2dである。いずれの希釈剤においても、 Γ_1 と $C_F^{1/2}$ の間にラングミュア型の吸着傾向が見られる。そこで、それぞれの希釈剤を用いた場合のD2EHPAの飽和界面過剰量 $\Gamma_{1\infty}$ およびそれに必要な有機相本体の最小抽出剤濃度 C_{min} 、さらに界面に吸着したD2EHPA分子によって占められる1分子当りの吸着面積 A_1 および見かけの吸着定数 K' を求めることができる。ただし、 A_1 は、次式により計算した。

$$A_1 = 1 / N\Gamma_{1\infty} \quad (5.23)$$

ここで、 N はアボガドロ数を示している。また、式(5.20)によって定義された K' は、式(5.18)から分かるように、界面過剰量 Γ_1 が飽和界面過剰量 $\Gamma_{1\infty}$ の半分になる時の $C_F^{1/2}$ の値から求めることができる。

表5.1に、各種希釈剤中のD2EHPAについて求めた $\Gamma_{1\infty}$ 、 C_{min} 、 A_1 および K' の値を示す。また、参考のため、それぞれの希釈剤の溶解パラメーター⁽⁸⁾も示している。

Vandegriftらは⁽⁹⁾、Leybold-Heraus space filling molecular model kitから構築した分子モデルを用いて、D2EHPAがアルキル基が界面に密に垂直に並んだ場合およびアルキ

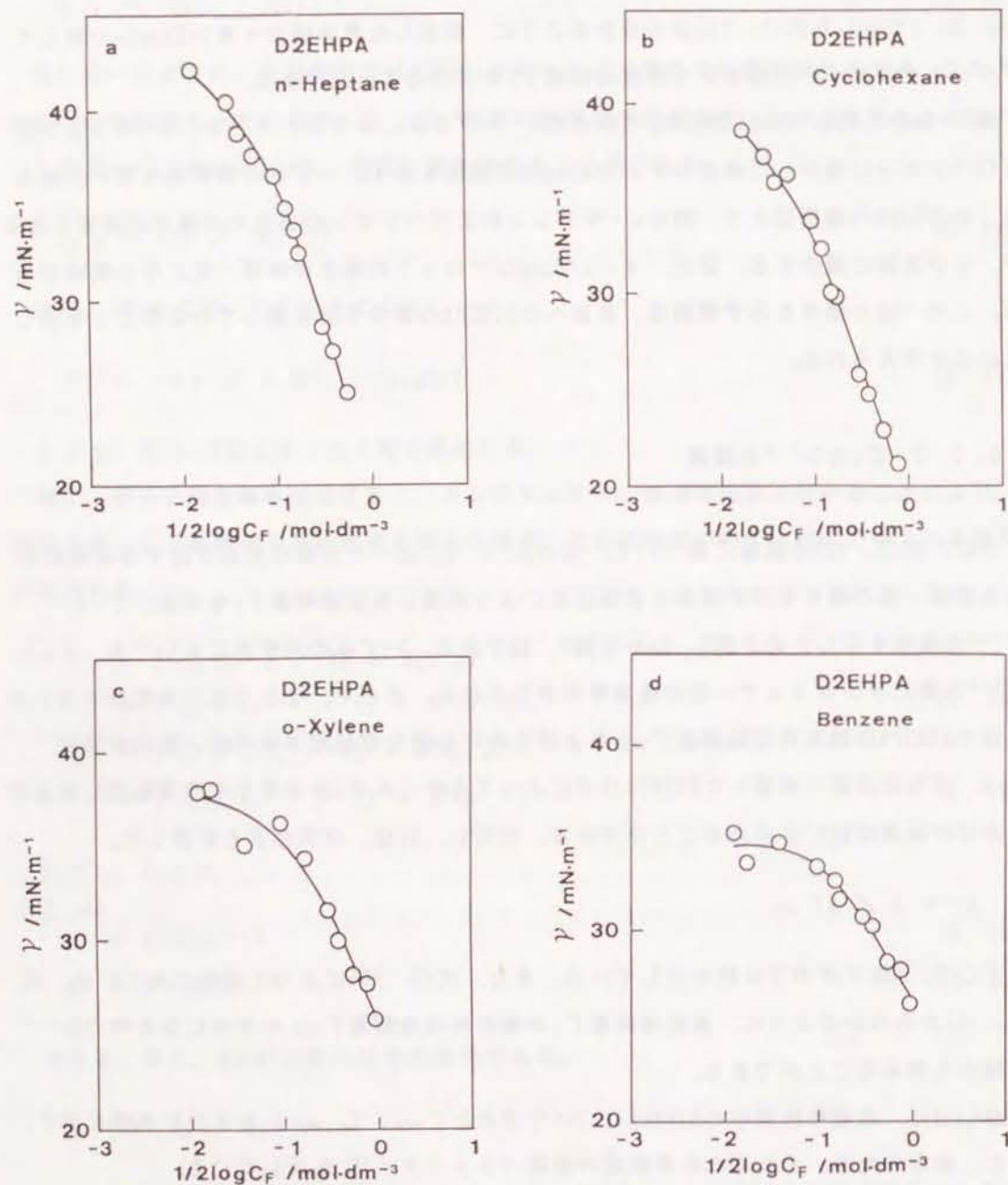


図5.1 γ と $1/2 \log C_F$ の関係

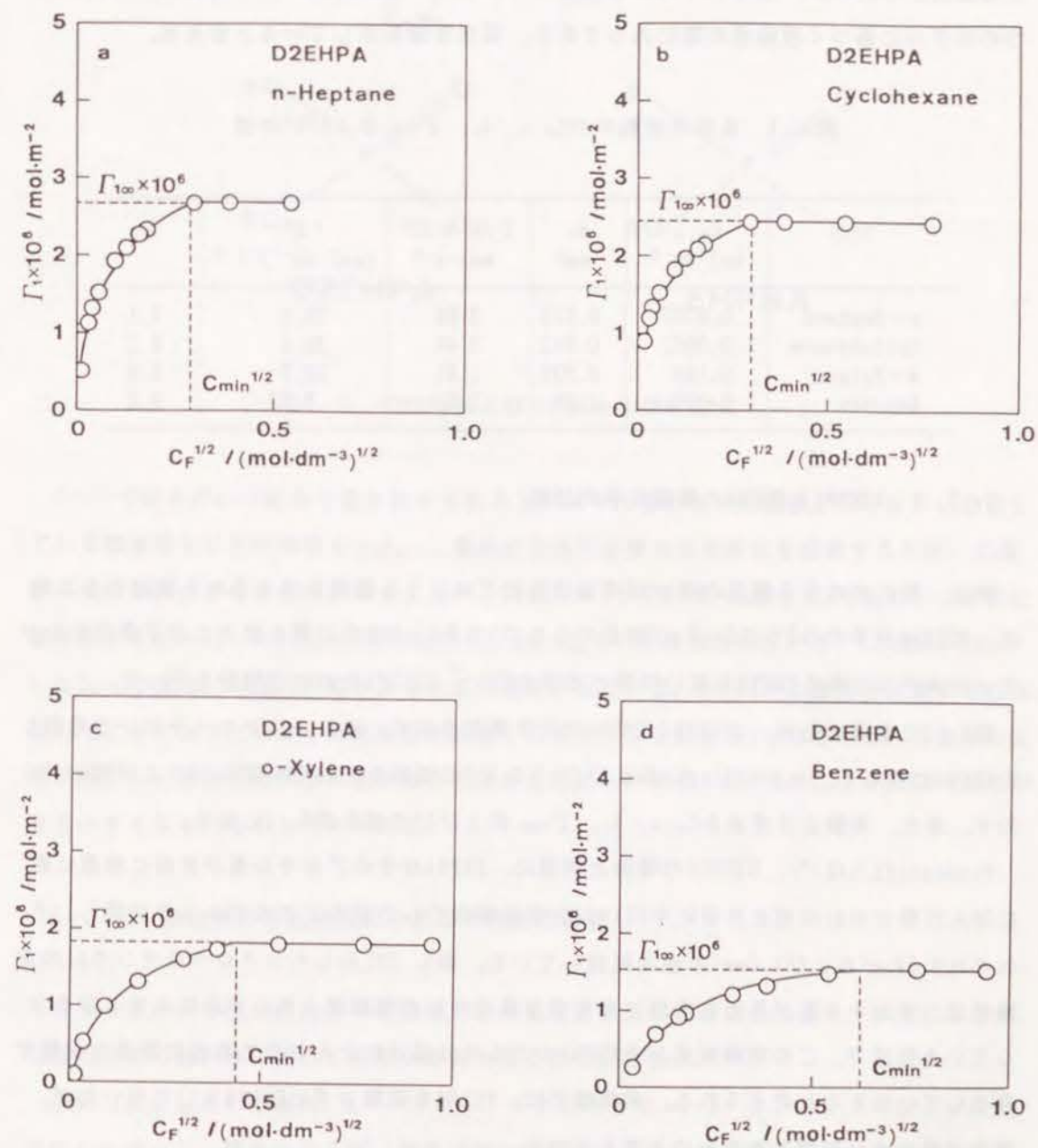


図5.2 Γ_1 と $C_F^{1/2}$ の関係

ル基が界面に平行に並んだ場合に対して A_1 値を計算し、それぞれ 0.58nm^2 および 1.03nm^2 を報告している。表5. 1に示した A_1 の値は、ベンゼンにおいてわずかに平行モデルから求めた理論値より大いが、他のいずれの希釈剤においても、実験値は、Vandegriftらの得た二つのモデルに基づく理論値の間に入っており、妥当な値を示していると言える。

表5. 1 各種希釈剤中の C_{min} 、 A_1 、 Γ_{100} および K' の値

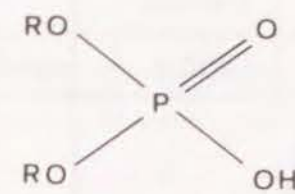
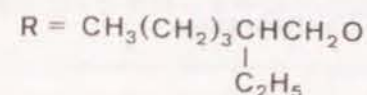
	C_{min} $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	A_1 nm^2	$\Gamma_{100}\times 10^6$ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	K' $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1/2}$	δ_a
n-Heptane	0.0797	0.619	2.68	24.5	7.4
Cyclohexane	0.0861	0.682	2.44	32.0	8.2
o-Xylene	0.190	0.920	1.81	12.7	9.0
Benzene	0.393	1.08	1.53	8.75	9.2

5. 3. 4 D2EHPAとEHPNAの界面化学的比較

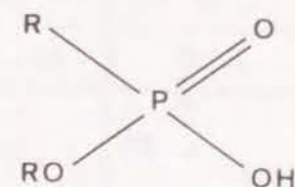
次に、抽出剤の分子構造の違いが界面活性にどのような影響を与えるかを検討するために、D2EHPA分子中の2つのC-O-P結合のうちの1つをC-P結合に置き換えた分子構造をもつモノエステルであるEHPNAを用い同様の実験を行い、D2EHPAとの比較検討を行った。

図5. 3に参考のため、D2EHPAとEHPNAの化学構造を示す。また、シクロヘキサンで希釈したEHPNAに対して、 γ と $1/2\log C_F$ および Γ_1 と $C_F^{1/2}$ の関係をそれぞれ図5. 4および図5. 5に示す。また、実験より求めた C_{min} 、 A_1 、 Γ_{100} および K' の値を表5. 2に示す。

Vandegriftらは⁽⁹⁾、D2EHPAの場合と同様に、EHPNA分子のアルキル基が界面に垂直に密に並んだ場合の A_1 の値と界面に平行に存在する場合の A_1 の値を分子モデルより計算し、それぞれ 0.62nm^2 および 1.0nm^2 の値を報告している。表5. 2に示したシクロヘキサンの A_1 の実験値は、アルキル基が界面に垂直に存在する場合の A_1 の理論値よりわずかに小さな値を示している程度で、この実験結果からEHPNAのアルキル基はほとんど全て界面に垂直な状態で存在しているものと考えられる。本実験では、PC88Aを精製せずにEHPNAとして用いたが、実験結果は十分評価できるものと考えられる。



D2EHPA



EHPNA

図5. 3 D2EHPAおよびEHPNAの化学構造式

C-O-P結合がC-P結合で置き換えられるとアルキル基のエチル側鎖がリン原子に結合している酸素原子に立体障害を与え、二量体の生成に必要な水素結合を阻害するため、二量体の生成を減少させる傾向があることが、D2EHPAの2つのC-O-P結合を2つともC-P結合に置き換えたdi-(2-ethylhexyl)phosphinic acidについて報告されている⁽⁹⁾。表5. 2に示した C_{min} の値は、D2EHPAの場合より小さな値を示している。EHPNAが二量体を生成するには、図5. 6に示すようにやはり水素結合が必要であるが、C-P結合を1つ含むため、二量体の生成が減少し、界面で活性な単量体抽出剤濃度が増加した結果、EHPNAの C_{min} がD2EHPAよりかなり小さくなったものと考えられる。

5. 3. 5 抽出剤の界面活性に与える希釈剤の影響

分子モデルから導かれた A_1 の理論値と A_1 の実験値を比較することにより、界面におけるD2EHPA分子の配向性に関して有用な情報を得ることができる。

表5. 1に示した A_1 の値は、n-ヘプタン、シクロヘキサン、o-キシレン、ベンゼンの順序にしたがって、簡単に言えば、極性の強い希釈剤（あるいは溶解パラメーターの大きい希釈剤）ほど、界面においてD2EHPA分子のアルキル基が垂直に密に並んだ状態で存在する場合の A_1 の理論値から、界面に平行に存在する場合の A_1 の理論値に近づく傾向を示す。こ

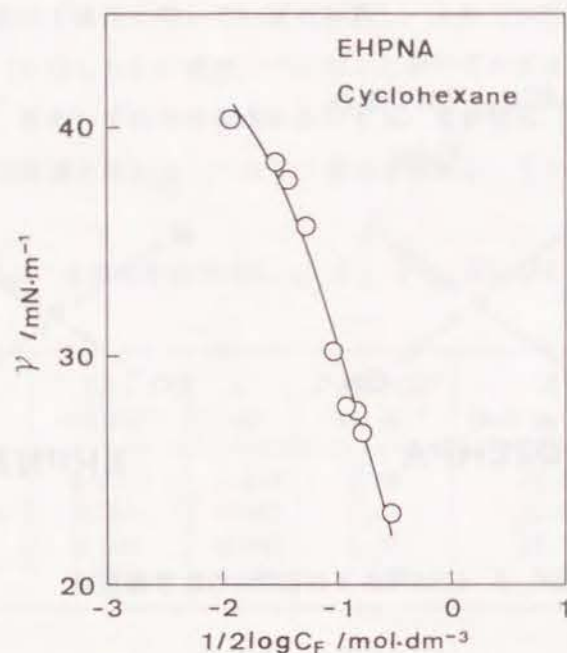


図5.4 γ と $1/2 \log C_F$ の関係

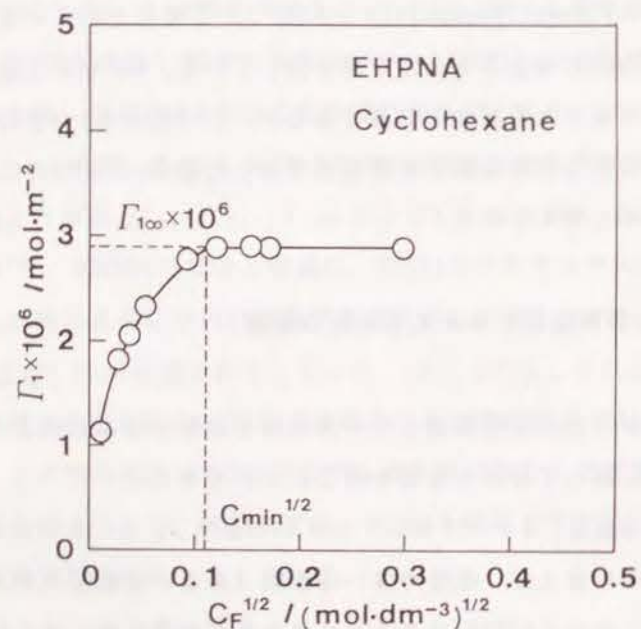


図5.5 Γ_1 と $C_F^{1/2}$ の関係

表5.2 シクロヘキサン中のEHPNAの C_{min} 、 A_1 、 Γ_{100} および K' の値

	C_{min} $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	A_1 nm^2	$\Gamma_{100} \times 10^6$ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	K' $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1/2}$
Cyclohexane	0.0121	0.574	2.89	55.1

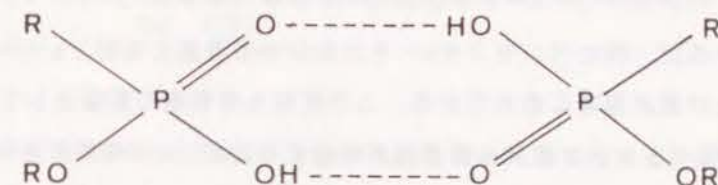


図5.6 EHPNAの二量体

の原因の一つとして、希釈剤のD2EHPAへの溶媒和能力が考えられる。極性の強い希釈剤ほどD2EHPA分子を強く溶媒和し、D2EHPA分子が密に並ぶことが制限される結果、極性の強い希釈剤ほど A_1 の値が大きくなることが考えられる。しかし、D2EHPA分子のアルキル基が界面において垂直に密に並んだ場合の A_1 の理論値と比べて、その大きな A_1 の実験値を希釈剤の溶媒和だけから説明するには無理があると考えられる。特に、*o*-キシレンやベンゼンのような芳香族化合物が、*n*-ヘプタンやシクロヘキサンに比べて、 A_1 の実験値が、D2EHPA分子のアルキル基が界面に平行に存在する場合の A_1 の理論値に近い値を示しているのは、希釈剤の溶媒和だけでなく、界面におけるベンゼンまたは *o*-キシレンの π 電子雲と水との相互作用もその原因の一つと考えられる。Vandegriftらは、*o*-キシレンの π 電子雲と水との相互作用は、*o*-キシレン分子を界面に平行に積み重ねる傾向があり、この相互作用が、di-(hexoxyethyl)phosphoric acid分子のアルキル基を *o*-キシレン/水界面において、界面に平行に配向させる傾向があると報告している⁽⁹⁾。したがって、本研究においても、*o*-キシレンやベンゼンの π 電子雲と水との相互作用により、*n*-ヘプタンやシクロヘキサンに比べて、D2EHPA分子のアルキル基が界面において界面に平行に配向させられる傾向が強

くなったものと考えられる。n-ヘプタンを希釈剤とした場合、 A_1 の理論値と実験値にそれほど大きな差がないことから、D2EHPA分子の大部分が界面でアルキル基を界面に垂直に並べた状態で存在し、シクロヘキサンやo-キシレンでは、界面においてアルキル基を界面に垂直または平行にした二つの状態が共存して存在し、ベンゼンでは、D2EHPA分子の大部分が、界面においてアルキル基を界面に平行にした状態で存在しているものと考えられる。

表5. 1に示した A_1 (または Γ_{100}) および C_{min} を、抽出剤の界面活性を示すパラメーターとして見ると、簡単に考えた場合、 C_{min} が小さければ、界面飽和が比較的低い抽出剤濃度で起こることを意味し、これは強い界面活性を示すことを意味することと考えられる。表5. 1で見た場合、ベンゼン > o-キシレン > シクロヘキサン > n-ヘプタンの順序で C_{min} が減少しているが、特にベンゼンやo-キシレンの芳香族化合物とn-ヘプタンおよびシクロヘキサンの差が顕著に表れている。この原因を希釈剤の影響として定性的に考えると、ベンゼンやo-キシレンは、 π 電子雲が存在するため、n-ヘプタンやシクロヘキサンに比べて極性が強く、D2EHPA分子の極性基を拒む傾向が小さい。そのため、D2EHPAを比較強く溶媒和することができるため、界面領域からD2EHPA分子を有機相本体へ引き込む傾向が強くなり、その結果、界面への吸着の減少が起こることが原因の一つと考えられる。また、D2EHPAへの溶媒和能力の観点から考えると、o-キシレンやベンゼンのn-ヘプタンやシクロヘキサンより強い溶媒和能力は、D2EHPAの二量体の安定性を低める結果、単量体抽出剤濃度の増加による界面でのより強い界面活性を示すはずであるが、実験結果からそのような傾向は見られない。したがって、この影響は、前者の影響に比べてそれほど重要ではないと考えられる。

表5. 1から分かるように、 C_{min} と A_1 の増加順序 (または Γ_{100} の減少順序) の一致が見られ、 C_{min} だけでなく A_1 の値も抽出剤の界面活性を評価するパラメーターとして考慮する必要があると考えられる。いずれにしても、極性の低い希釈剤ほど、D2EHPAの界面活性は大きいと考えることが可能と考えられる。

次に、見かけの吸着定数 K' を界面活性を示すパラメーターとして考えると、n-ヘプタンとシクロヘキサンで K' の大きさに逆転が見られるが、傾向としては界面活性と考えられる希釈剤ほど大きな値を示していると言える。特に、n-ヘプタンとシクロヘキサンの K' は芳香族化合物に比べて大きな値を示している。n-ヘプタンやシクロヘキサンに比べてo-キシレンやベンゼンで小さな値を示す傾向が見られる原因を考えると、 K' は式(5. 20)から

表5. 3 Fe(III)およびCo(II)の抽出性

	D_{Fe}^*	K_{Co}^{**}
n-Heptane	2.44	2.29×10^{-5}
Cyclohexane	1.86	1.38×10^{-5}
o-Xylene	0.223	3.02×10^{-6}
Benzene	0.132	2.04×10^{-6}

* $[D2EHPA]: 4.49 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[Fe(III)]: 1.79 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[HNO_3]: 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

** apparent thermodynamic extraction constant
Ref. (10)

分かるように、吸着定数 K とD2EHPAの二量体化定数 K_2 の関係で決まる定数である。 K は、界面におけるD2EHPAの吸着の強さまたはエネルギーに関するものであるが、これまでの実験結果より界面においてo-キシレンおよびベンゼンの K の値は、n-ヘプタンおよびシクロヘキサンより小さいと類推できる。また、 K_2 は、極性の大きな希釈剤中ほど小さな値を示すと考えられることから、式(5. 20)における $(2K_2)^{-1/2}$ の値は、n-ヘプタンやシクロヘキサンに比べてo-キシレンおよびベンゼンは、大きな値を示すと考えられる。したがって、o-キシレンとベンゼンの小さな K' の値は、それぞれの吸着定数 K の小さな値が大きく影響した結果と考えられる。また、先の5. 3. 4において検討したEHPNAは、D2EHPAに比べ C_{min} 、 A_1 (または Γ_{100}) および K' の値から考えて、D2EHPAより界面活性を示す結果を示しており、D2EHPAより界面活性であると考えられる。また、第3章および第4章で検討した希釈剤の溶解パラメーターの小さな希釈剤ほど、D2EHPAの界面活性は大きいと言える。

表5. 3に、Fe(III)およびCo(II)の抽出性に与える希釈剤の影響を示している。Fe(III)およびCo(II)の抽出性は、D2EHPAの界面活性の順序とほぼ一致していることが分かる。これらのことから、 C_{min} および A_1 (または Γ_{100}) を界面活性を示すパラメーターとして見れば、金属の抽出性を界面と関係づけて説明することが可能と考えられる。また、本章で示したD2EHPAの界面活性と希釈剤の溶解パラメーターの間にも相関性が見られ、このことは、溶解パラメーターが、単成分系希釈剤を用いる場合に金属の抽出性を評価するのに極めて重要なパラメーターであることをあらためて再認識させたものと考えられる。

5.4 結 言

D2EHPAおよびEHPNAをn-ヘプタン、シクロヘキサン、o-キシレンおよびベンゼンで希釈した有機相と $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の硝酸を含む水相との界面張力を測定し、得られた結果を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) D2EHPAとEHPNAを比較した結果、有機相/水相界面を吸着飽和するのに必要なEHPNAの有機相本体の最小濃度 (C_{\min}) はD2EHPAのそれより小さな値を示した。これは、抽出剤分子中のC-O-P結合がC-P結合に置き換えられたことによる、二量体の生成が減少したことが原因と考えられた。

(2) D2EHPAの界面吸着状態はn-ヘプタン、シクロヘキサン、o-キシレン、ベンゼンの順序で、界面に対してアルキル基を垂直にした状態から平行にした状態に移行する。芳香族化合物であるo-キシレンやベンゼンの場合、D2EHPAがそのアルキル基を界面に平行にして吸着する傾向を示すのは、界面におけるこれら芳香族化合物の π 電子雲と水の相互作用が原因と考えられた。

(3) 抽出剤の界面活性を評価するパラメーターとして、界面に吸着飽和するのに必要な有機相本体の最小抽出剤濃度 (C_{\min}) だけでなく界面に吸着した抽出剤分子によって占められる1分子当りの界面面積 (A_1) または飽和界面過剰量 (Γ_{100}) も考慮する必要があると考えられる。また、見かけの吸着定数 K' は、界面活性と考えられる希釈剤ほど大きな値を示す傾向が見られた。また、EHPNAは、D2EHPAより界面化学的には活性であると考えられた。

(4) 極性の低い希釈剤 (または溶解パラメーターの小さい希釈剤) 中ほど、D2EHPAは界面活性であると考えられた。

(5) 界面活性とFe(III)またはCo(II)の抽出性との間に相関性が見られた。

5.5 文 献

- (1) K. O-Asare: Hydrometallurgical Process Fundamentals, NATO Conference Series VI, Material Science Vol. 10, Plenum Press, NY, (1984), 357
- (2) W. J. McDowell and C. F. Coleman: J. Inorg. Nucl. Chem., 29(1967), 1325
- (3) H. Matsuyama, Y. Miyake, Y. Izumo and M. Teramoto: Hydrometallurgy, 24 (1990), 37
- (4) S. J. Lyle and D. B. Smith: J. Colloid Interface Sci., 61(1977), 405
- (5) 味村浩司, 芝田隼次, 佐野 誠, 西村山治: 昭和61年度日本鉱業会春季大会研究・業績発表講演要旨集, (1986), 233
- (6) J. Shen, Z. Gao, Z. Xi and S. Sun: ISEC'86, Munich, 2(1986), 287
- (7) M. Cox, M. Elizalde, J. Castresana and N. Miralles: ISEC'83, Denver, (1983), 268
- (8) A. F. M. Barton: Chem. Rev., 75(6)(1975), 731
- (9) G. F. Vandegrift and E. P. Horwitz: J. Inorg. Nucl. Chem., 42(1980), 119
- (10) 新苗正和, 斎藤 勇, 坂本 宏, 中廣吉孝, 若松貴英: 日本金属学会誌, 55(3) (1991), 310

第6章 混合抽出剤を用いた場合の 希釈剤効果の検討

6.1 研究目的

溶媒抽出法において、目的とする金属の抽出性および分離性を大きく改善する有効な方法として、特に有機相に注目した場合、種類の異なる2つの抽出剤を混合することにより誘起される協同効果 (synergismまたはsynergistic effect) の利用が、Brownら⁽¹⁾によって初めて報告されて以来、広く知られるようになった。協同効果とは、例えば、抽出剤AおよびBを同時に用いた場合の分配係数が、AおよびBを単独で用いた場合の分配係数の和よりも大きい時、抽出剤AとBとで協同効果があるという。また、その逆の現象、つまり、協同効果は見られず、Bの添加によって分配係数の減少だけが見られる抽出妨害 (antagonism) という現象も知られている⁽²⁾。協同効果および抽出妨害が単独の抽出剤では相互分離が困難な、あるいは、抽出性が低い金属イオンの抽出分離に対し、非常に重要な現象であるにもかかわらずその抽出機構が複雑であることもあり、基礎的に十分検討されているとは言えない。ましてや、協同効果または抽出妨害に与える希釈剤の影響は、ほとんど報告されていない⁽³⁾⁽⁴⁾。そこで、本章においては、協同効果および抽出妨害の現象例として、Auの酸化剤としてFe(III)イオンを加えた硫酸酸性チオ尿素溶液からの混合抽出剤によるAuの抽出分離を検討した。従来より、Auの製錬法としては青化製錬法が広く利用されているが、使用されるシアン化合物の強い毒性のため、環境汚染につながる心配があり、そのため、これに代わる無公害な製錬法の開発が望まれている。近年、青化法と比べて、無公害であり、Auの浸出速度が大きく、また、鉱石中のCu、As、Sb、Pb等がAuの浸出反応にそれほど影響しないチオ尿素法の研究が進められている。チオ尿素法によるAuの浸出には、酸化剤としてはFe(III)イオンが、酸としては硫酸が有効であると報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

硫酸酸性チオ尿素溶液からAuを回収する方法の一つとして溶媒抽出法が考えられる。しかし、硫酸酸性チオ尿素溶液からのAuの溶媒抽出に関する報告は少なく⁽⁷⁾⁽⁸⁾、系統立てて研究された報告としては、Tachibanaら⁽⁷⁾が、3級アミンであるtri-n-octylamine (TOA) によるAuの抽出の可能性を報告しているにすぎない。また、Tachibanaらは、D2EHPAを用いた場合、pH 2-4でAuの抽出を確認しているが、pH 3以上では、酸化剤として加えたFe(III)イオンの水酸化物によるAuの共沈の可能性があり、適切な抽出剤とは言えないと報

告している。

そこで、Fe(III)イオンの水酸化物の沈殿が生成しない酸性領域の硫酸酸性チオ尿素溶液に対し、D2EHPAとtri-n-butyl phosphate (TBP) またはtrioctyl phosphine oxide (TOPO) およびTOAとTBPまたはTOPOとの混合抽出剤を用い、D2EHPAおよびTOAによるAuの抽出分離性の改善および希釈剤の影響について検討した。

6.2 実験方法

有機相は、抽出剤として、D2EHPA (東京化成 (株) 製)、tri-n-octylamine (TOA、東京化成 (株))、tri-n-butyl phosphate (TBP、和光純薬 (株) 製)、trioctyl phosphine oxide (TOPO、北興化学 (株) 製)、D2EHPAとTBP、D2EHPAとTOPO、TOAとTBPおよびTOAとTOPOの混合物を使用し、ベンゼン、n-ヘプタンまたはクロロホルムにより所定濃度に希釈して使用した。ただし、TOAは、あらかじめ過剰の硫酸と接触させたものを使用した。

供試水相は、所定の硫酸酸性チオ尿素溶液により金パウダー (純度99.99%) を、固液濃度 $0.05\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、室温で3時間浸出したものを使用した。ただし、3時間の浸出で金パウダーを完全に浸出することができた。また、金パウダーの酸化剤として硫酸鉄 (III) をFe濃度で $8.95\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定量を加えた。また、特に断わらない限り、硫酸濃度 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、チオ尿素濃度 $1.29\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とした。また、有機溶媒、硫酸鉄 (III) およびチオ尿素等は、すべて試薬特級品 (半井化学 (株) 製) を使用した。

抽出操作は、有機相および水相をそれぞれ 15cm^3 ずつ、容量 50cm^3 の共栓三角フラスコに入れ、 25°C 一定に調整した恒温水槽中で15分間静置した後、30分間振とうし平衡化させた。予備実験より、30分間の振とうで十分抽出平衡に達していることが分かった。振とう後、恒温水槽中で1時間静置した後、所定量の水相を分取した。供試水相および平衡水相中のAuおよびFe濃度は原子吸光法により定量した。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 単成分系抽出剤によるAuおよびFeの抽出

D2EHPAを使用した場合のAuおよびFe (Fe(III)イオンとAuの浸出時に還元されたFe(II)イオンが一部共存するため、単にFeとして取り扱っているが、主成分はFe(III)イオンである)の抽出率と初期のD2EHPA濃度(二量体濃度)の関係を図6.1に示す。ただし、希釈剤としてベンゼンを使用した。図6.1から、D2EHPA濃度の増加とともにAuの抽出率が増加することが分かる。しかし、D2EHPA濃度が $0.741\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ においてAuの抽出率は約33%であり、しかも、これ以上D2EHPA濃度を高くすると分相性の悪化が観察された。また、浸出時に酸化剤として加えたFeの抽出率も増加し、AuとFeとの分離性の観点からも好ましい結果は得られなかった。

次に、ベンゼンで希釈したTOAを使用した場合のAuおよびFeの抽出率を図6.2に示す。D2EHPAの場合と同様に、初期のTOA濃度の増加とともにAuの抽出率が増加した。しかし、TOA濃度が $1.63\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ においても、Auの抽出率は約69%であり、しかも、TOAの高い粘性のため、D2EHPAの場合と同様に、分相性の悪化が観察された。ただし、Feの抽出率はTOA濃度

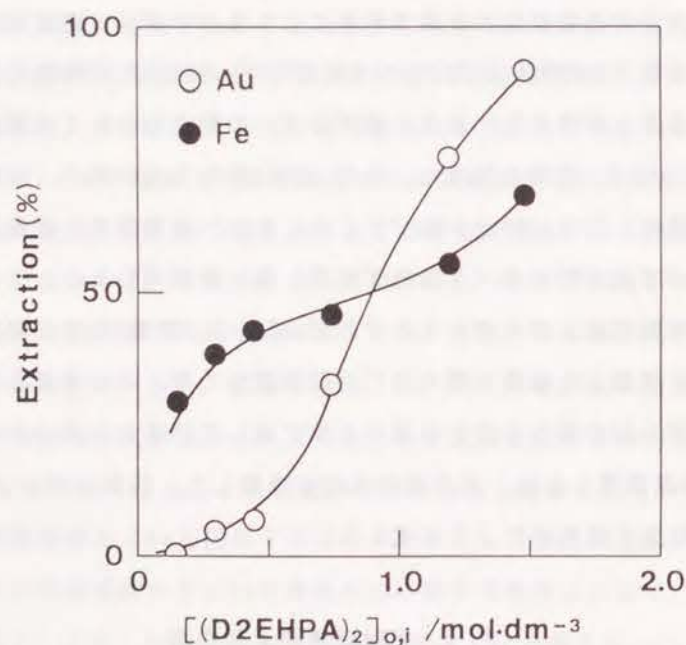


図6.1 AuとFeの抽出に与えるD2EHPA濃度の影響

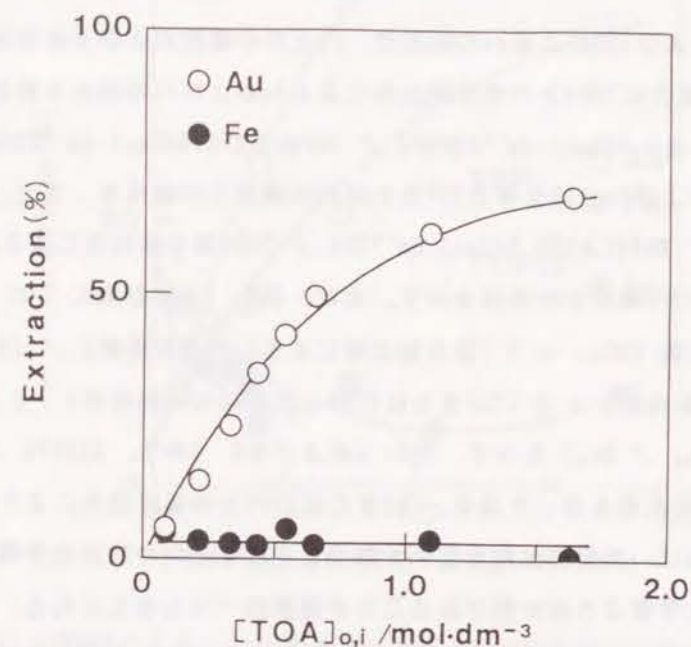


図6.2 AuとFeの抽出に与えるTOA濃度の影響

の増加にほとんど関係なく低い値を示し、Feとの分離に対しては効果的であることが分かる。また、TBPおよびTOP0についても同様の検討を行った結果、TBPおよびTOP0ともにAuの抽出率は低く、TBPの場合、TBP濃度が約 $2.49\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ まではAuの抽出率は10%以下で、それ以上の濃度でAuの抽出率は急激に増加する傾向が見られたが、希釈剤を使用せず、TBP単独でAuの抽出を行った場合でも、Auの抽出率は約56%と低いものであった。また、TOP0の場合、希釈剤への溶解度の問題もあり、それほど高濃度のTOP0を使用しての実験は行っていないが、TBPの場合と同様の傾向を示し、TOP0濃度 $0.75\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ においてもAuの抽出率は約43%であった。ただし、Feの抽出に関しては、TBPおよびTOP0ともに、抽出剤濃度の増加に伴って、わずかに増加傾向が見られるだけで、いずれにしてもその抽出率は10%以下と低い値を示した。

6.3.2 混合抽出剤によるAuおよびFeの抽出

次に、D2EHPAおよびTOAによるAuの抽出性、Feとの分離性および分相性を改善することを目的として、TBPまたはTOPOとの混合抽出剤によるAuおよびFeの抽出を検討した。図6.3に、ベンゼンで希釈した $0.445\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ D2EHPA / TBPおよび $0.445\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ D2EHPA / TOPO混合抽出剤によるAuおよびFeの抽出率とTBPまたはTOPO濃度との関係を、また、図6.4に、 $0.543\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA / TBPおよび $0.543\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA / TOPO混合抽出剤によるAuおよびFeの抽出率とTBPまたはTOPO濃度との関係を示す。また、表6.1および表6.2に、それぞれの場合のAuの協同効果係数 ($SC_{Au} = D(\text{混合抽出剤によるAuの分配係数}) / (D(\text{D2EHPAまたはTOAによるAuの分配係数}) + D(\text{TBPまたはTOPOによるAuの分配係数}))$) およびFeとの分離係数 ($SF = D_{Au} / D_{Fe}$) を示す。図6.3および表6.1から、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤を用いた場合、TBPまたはTOPOとの協同効果によりAuの抽出性は増加している。これは、混合抽出剤を用いた場合に生成するAuの抽出化学種が、単成分系抽出剤による抽出化学種より疎水性であることが原因の一つと考えられる。Feの抽出性は、逆に抑制されており、いわゆる抽出妨害と呼ばれる現象が見られ、Auの抽出およびFeとの分離において効果的であることが分かる。Feの抽出が抑制されるのは、協同効果を示すようなFeの抽出化学種の生成定数より、D2EHPAとTBPまたはTOPOとの相互作用が強いため、協同効果が見られず、逆にその抽出が抑制されたものと考えられる。

次に、図6.4および表6.2から、TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤を用いた場合も同様に、TBPまたはTOPOとの協同効果によりAuの抽出性は増加しているが、Feに対しては、ほとんど影響が見られず、その抽出性は低く、Auの抽出およびFeとの分離に対して効果的であることが分かる。また、 Na_2SO_4 の添加により、Auの抽出性およびFeとの分離性が良くなることが分かる。この原因として、 Na_2SO_4 の添加による塩析効果も一つの原因と考えられるが、主因はやはり、これら混合抽出剤を用いた場合の協同効果によるAuの抽出に SO_4^{2-} が関与しているものと考えられる。また、D2EHPA系混合抽出剤およびTOA系混合抽出剤ともに、等モル濃度で比較した場合、TOPOの方がTBPよりAuの抽出およびFeとの分離に対して効果的であることが分かる。これは、TBPとTOPOの塩基性の強さの順序 ($\text{TOPO} > \text{TBP}$)⁽⁹⁾と一致する。また、いずれの混合抽出剤を用いた場合も、分相性は良好であった。

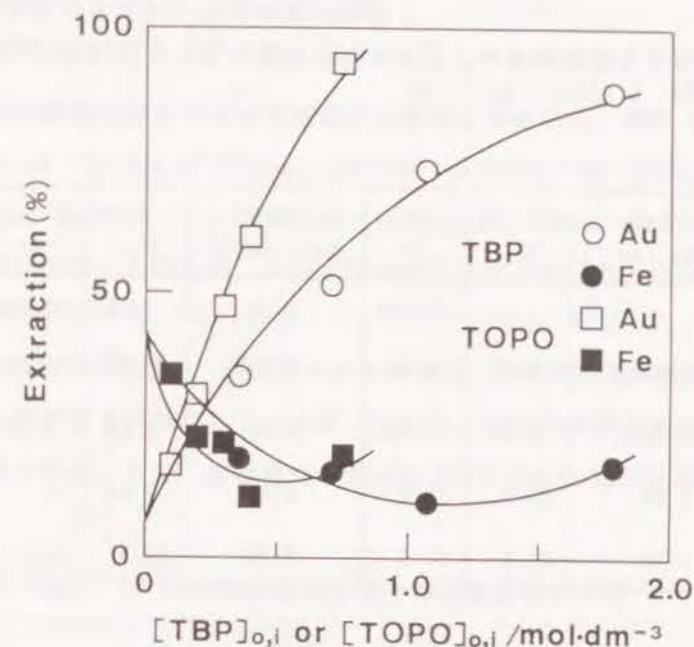


図6.3 D2EHPAによるAuとFeの抽出に与えるTBPおよびTOPO濃度の影響
D2EHPA: $0.445\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定

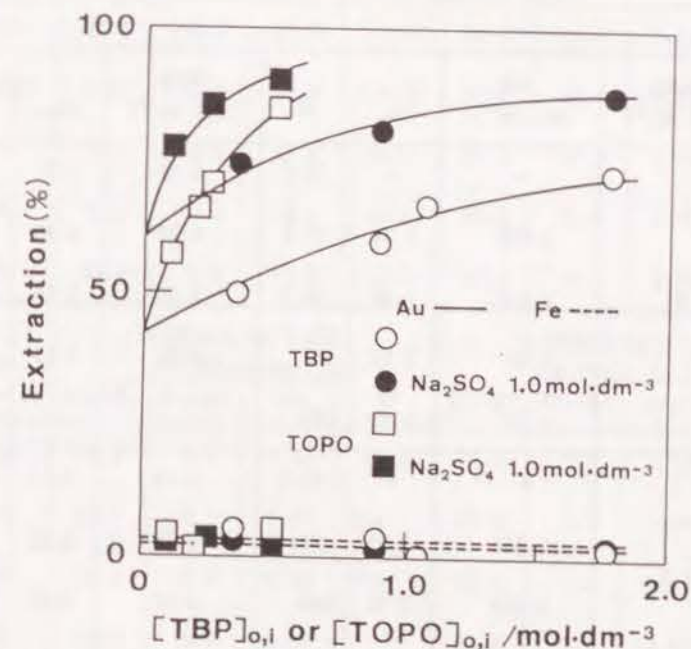


図6.4 TOAによるAuとFeの抽出に与えるTBPおよびTOPO濃度の影響
TOA: $0.543\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定

表6.1 Auに対する協同効果およびAuとFeの分離に与えるTBPおよびTOPO濃度の影響
D2EHPA: $0.445\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定

TBP ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	SC _{Au}	SF	TOPO ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	SC _{Au}	SF
—	—	0.100	0.10	1.99	0.391
0.355	5.04	2.26	0.20	3.66	1.55
0.710	9.82	5.56	0.30	5.68	3.23
1.07	23.6	23.4	0.40	7.85	11.7
1.78	64.8	33.3	0.75	17.5	61.7

表6.2 Auに対する協同効果およびAuとFeとの分離性に与えるTBPおよびTOPO濃度の影響
TOA: $0.543\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定

Na ₂ SO ₄ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	TBP ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	SC _{Au}	SF	TOPO ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	SC _{Au}	SF
0	—	—	12.2	0.10	1.74	29.3
	0.355	1.31	17.9	0.20	2.48	97.0
	0.888	1.98	36.7	0.25	3.10	75.8
	1.07	2.55	328	0.50	6.12	99.7
	1.78	3.48	170			
1.0	—	—	61.4	0.10	2.17	111
	0.355	1.87	94.4	0.25	3.60	155
	0.888	2.73	349	0.50	5.20	316
	1.78	4.43	340			

6.3.3 硫酸濃度およびチオ尿素濃度の影響

次に、浸出時の硫酸濃度およびチオ尿素濃度の影響を検討した。表6.3に、ベンゼンで希釈した $0.445\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ D2EHPA / $1.07\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TBP、 $0.445\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ D2EHPA / $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOPO、 $0.543\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA / $1.07\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TBPおよび $0.543\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOA / $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TOPO混合抽出剤を用いた場合の、AuおよびFeの抽出性およびFeとの分離性に与える硫酸濃度の影響を例として示す。

D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤では、浸出時の硫酸濃度の増加とともにAuおよびFeの抽出率が大きく減少しているが、これは、D2EHPAが酸性抽出剤であることから予想される結果である。また、硫酸濃度の減少とともに、Auの協同効果も大きくなる傾

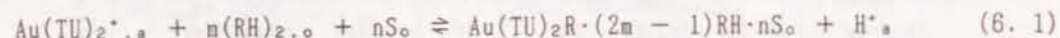
表6.3 AuとFeの抽出に与える硫酸濃度の影響

H ₂ SO ₄ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0.445mol·dm ⁻³ D2EHPA / 1.07mol·dm ⁻³ TBP				0.445mol·dm ⁻³ D2EHPA / 0.20mol·dm ⁻³ TOPO			
	E _{Au} (%)	E _{Fe} (%)	SC _{Au}	SF	E _{Au} (%)	E _{Fe} (%)	SC _{Au}	SF
0.025	92.4	67.7	48.8	5.82	64.3	56.1	7.08	1.41
0.050	81.7	57.2	27.3	3.32	52.6	48.4	6.80	1.18
0.10	73.0	10.4	23.6	23.4	31.0	22.5	3.67	1.55
0.20	56.2	8.4	19.4	14.0	23.3	11.6	3.79	2.32
0.50	32.5	3.5	12.5	13.3	12.4	6.3	3.70	2.12
H ₂ SO ₄ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0.543mol·dm ⁻³ TOA / 1.07mol·dm ⁻³ TBP				0.543mol·dm ⁻³ TOA / 0.20mol·dm ⁻³ TOPO			
	E _{Au} (%)	E _{Fe} (%)	SC _{Au}	SF	E _{Au} (%)	E _{Fe} (%)	SC _{Au}	SF
0.025	68.9	5.2	2.57	40.3	72.4	2.8	3.14	9.22
0.050	67.2	0.3	2.62	684	69.9	0.7	2.98	331
0.10	66.3	0.6	2.55	328	66.0	1.9	2.48	97.0
0.20	63.7	0.0	2.79	—	61.9	0.0	2.52	—
0.50	58.1	1.9	2.61	72.8	51.0	1.6	2.02	0.390

向が見られるが、同時に、Feとの分離性は悪くなる傾向にある。また、TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤においては、硫酸濃度の増加とともに、Auの抽出率は若干減少する傾向が見られるが、Feは硫酸濃度に関係なく低い抽出率を示した。硫酸濃度の増加によりAuの抽出率が若干減少するのは、水相中の HSO_4^- の増加による金チオ尿素錯イオンとのイオン対形成がその原因と考えられる。また、浸出時のチオ尿素濃度を $6.44 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ から $2.57 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで変化させて検討した結果、D2EHPA / TOPO混合抽出剤を用いた場合に、浸出時のチオ尿素濃度の減少により、Feの抽出率に若干の増加が見られた以外は、AuおよびFeの抽出性にほとんど影響は見られなかった。

6.3.4 混合抽出剤によるAuの抽出機構の推定

まず、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤によるAuの抽出機構について推察を行った。ただし、希釈剤としてベンゼンを使用した。チオ尿素溶液からのD2EHPAと中性抽出剤の混合抽出剤によるAuの抽出は、次のように示すことができる。



ここで、TU、RHおよび $(\text{RH})_2$ は、それぞれチオ尿素、D2EHPAおよびその二量体を示している。また、Sは、TBPまたはTOPOを示している。添字のaおよびoは、それぞれ水相および有機相を示している。

式(6.1)で示される抽出反応の抽出定数(K)は、次式で示される。

$$K = [\text{Au}(\text{TU})_2 \cdot (2m - 1)\text{RH} \cdot n\text{S}]_o / [\text{Au}(\text{TU})_2^+]_a [(\text{RH})_2]_o^m [\text{S}]_o^n \quad (6.2)$$

ここで、協同効果によるAuの分配係数(D)を次のように定義する。

$$D = D(\text{混合抽出剤によるAuの分配係数}) - D(\text{D2EHPAによるAuの分配係数}) - D(\text{TBPまたはTOPOによるAuの分配係数}) \quad (6.3)$$

したがって、式(6.3)で定義された分配係数Dを用いることにより、式(6.2)を次式で示すことができる。

$$K = D[\text{H}^+]_o / [(\text{RH})_2]_o^m [\text{S}]_o^n \quad (6.4)$$

式(6.4)の両辺の対数をとると、式(6.4)を次式に書き改めることができる。

$$\log D = m \log [(\text{RH})_2]_o + n \log [\text{S}]_o + \log K + \text{pH} \quad (6.5)$$

平衡pHが一定と考えられる条件において、式(6.5)は次式となる。

$$\log D = m \log [(\text{RH})_2]_o + n \log [\text{S}]_o + \text{const.} \quad (6.6)$$

本実験条件においては、平衡pHはほぼ一定と考えられるので、式(6.6)から、中性抽出剤(S)濃度が一定と考えられる条件でD2EHPA濃度(二量体濃度)を変化させ、 $\log D$ と $\log [(\text{RH})_2]_o$ の関係を求め、その傾きからmの値を求めることができる。

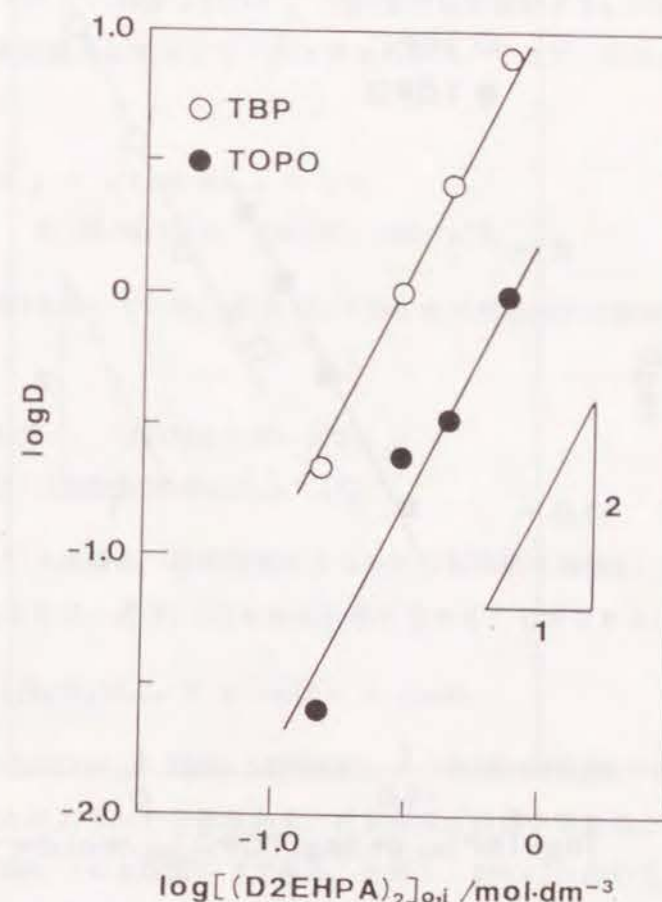


図6.5 D2EHPA濃度と分配係数の関係
TBP: $1.07 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 一定; TOPO: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 一定

図6. 5に、TBP濃度 $1.07\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ およびTOPO濃度 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定とした場合の結果を示す。ただし、初期のD2EHPA濃度に比べ、AuおよびFeの抽出濃度は無視できるため、初期のD2EHPA濃度に対してプロットを行った。図6. 5から、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤とともに、 m の値は2であることが分かる。次に、D2EHPA濃度が一定と考えられる条件で、中性抽出剤(S)濃度を変化させ、 $\log D$ と $\log[S]_0$ の関係を求め、その傾きから n を求めることができる。

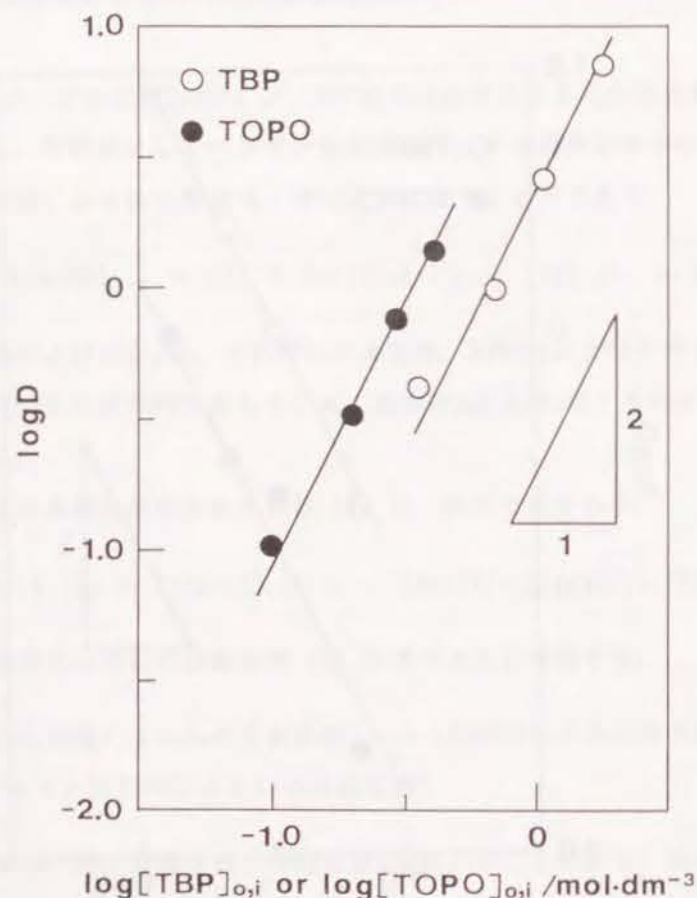
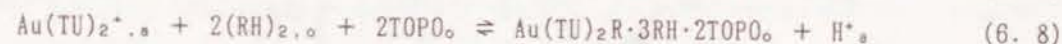
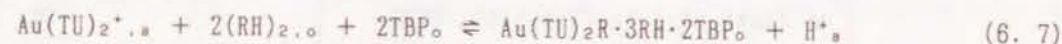
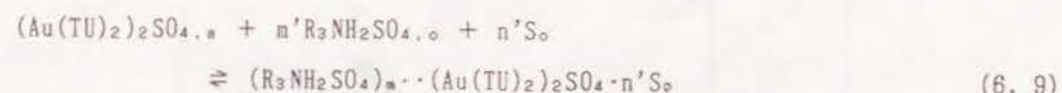


図6. 6 TBPまたはTOPO濃度と分配係数の関係
D2EHPA: $0.445\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定

図6. 6に、D2EHPA濃度 $0.445\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定とした場合の結果を示す。ただし、先と同様に、初期のTBPおよびTOPO濃度に比べ、AuおよびFeの抽出濃度は無視できるため、初期のTBPおよびTOPO濃度に対してプロットを行った。図6. 6から、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤ともに、 n の値は2であることが分かる。したがって、D2EHPA / TBP混合抽出剤およびD2EHPA / TOPO混合抽出剤によるチオ尿素溶液からのAuの抽出は、次式のように示されるものと推察される。



TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤についても同様に、その抽出機構を推察した。実験結果より、TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤によるAuの抽出において HSO_4^- ではなく SO_4^{2-} がその抽出に関与していると考えられた。そこで、次のようなAuの抽出反応が考えられる。



ここで、 R_3N はTOAを示している。式(6. 9)で示される抽出反応の抽出定数は、次式で示される。

$$K' = \frac{[(\text{R}_3\text{NH}_2\text{SO}_4)_{m'} \cdot (\text{Au}(\text{TU})_2)_2\text{SO}_4 \cdot n'\text{S}_0]}{[(\text{Au}(\text{TU})_2)_2\text{SO}_4][\text{R}_3\text{NH}_2\text{SO}_4]_0^{m'}[\text{S}_0]_0^{n'}} \quad (6.10)$$

ここで、式(6. 3)と同様に、協同効果によるAuの分配係数を定義し、また、抽出定数(K')は一定であるので、式(6. 10)を次式に書き改めることができる。

$$\log D = m'\log[\text{R}_3\text{NH}_2\text{SO}_4]_0 + n'\log[\text{S}]_0 + \text{const.} \quad (6.11)$$

したがって、先のD2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤の場合と同様に、スローブ解析を行うことにより、その傾きから、 m' および n' の値を求めることができる。その結果を示したのが図6. 7および図6. 8である。ただし、図6. 7において、TBP濃度およびTOPO濃度は、それぞれ $1.07\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ および $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定であり、また、図6. 8においては、TOA濃度は $0.543\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 一定としている。図6. 7および図6. 8から、TOA / TBP混合

抽出剤において、 m' および n' の値は、それぞれ2および1であり、TOA / TOPO混合抽出剤において、 m' および n' の値はともに1であることが分かる。そこで、TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤によるAuの抽出に対して、次式のような簡単な抽出機構が推察された。

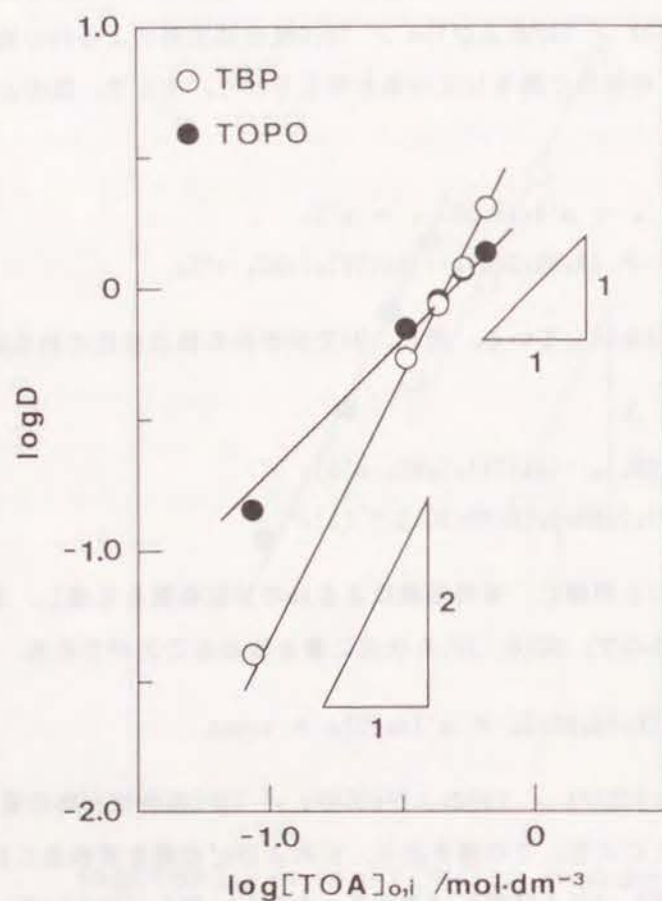
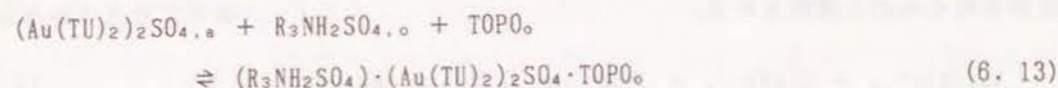
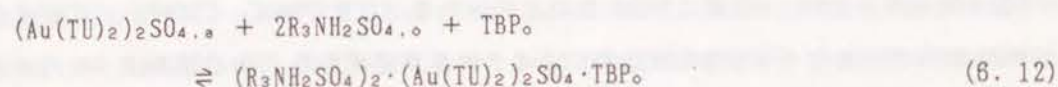


図6.7 TOA濃度と分配係数の関係
TBP: $1.07 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 一定; TOPO: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 一定

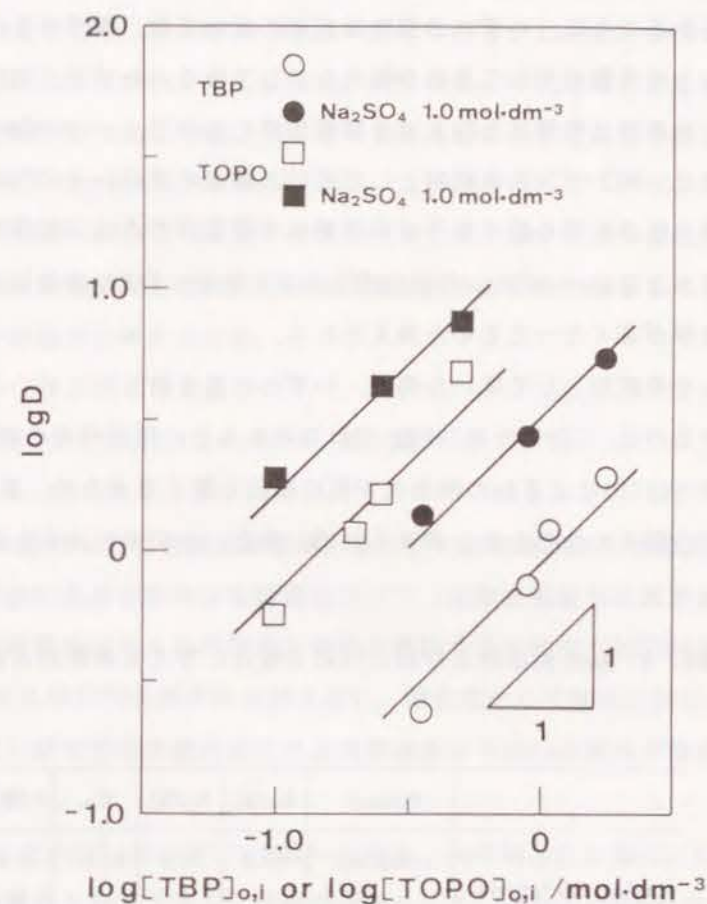


図6.8 TBPまたはTOPO濃度と分配係数の関係
TOA: $0.543 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 一定

6.3.5 希釈剤の影響

次に、Auの抽出およびFeとの分離に与える希釈剤の影響を検討した。表6.4に、 $0.445 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D2EHPA / $1.07 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBP、 $0.445 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D2EHPA / $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TOPO、 $0.543 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TOA / $0.888 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TBPおよび $0.543 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TOA / $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TOPO混合抽出剤を用いた場合を例として示す。ただし、D2EHPA / TOPO、TOA / TBPおよびTOA / TOP

0混合抽出剤において、*n*-ヘプタンを希釈剤として用いなかったのは、TOP0およびTOAの*n*-ヘプタンへの低い溶解度のためである。

表6. 4から分かるように、いずれの混合抽出剤においても、極性の低い希釈剤ほど、Auの抽出およびFeとの分離に対して良好な結果を示している。ただし、D2EHPA / TBP混合抽出剤において、Auの抽出性順序とFeとの分離性順序において、*n*-ヘプタンとベンゼンで逆になっているのは、ベンゼンを希釈剤として用いた場合の方が*n*-ヘプタンを用いた場合と比べて、Feの抽出性がかなり低くなっているためである。これは、D2EHPAとFeとの抽出化学種が、ベンゼンより*n*-ヘプタン中で生成しやすいため、TBPを混合した場合でもベンゼンよりFeの抽出率が高くなったものと考えられる。

クロロホルムを希釈剤として用いた場合、いずれの混合抽出剤においても、Auの抽出率が低くなっているのは、TBPまたはTOP0とクロロホルムとの相互作用の結果、TBPおよびTOP0が、D2EHPAまたはTOAによるAuの抽出化学種に配位し難くなるため、協同効果によるAuの抽出反応が起こり難くなるためと考えられる。また、クロロホルムを希釈剤として用い

表6. 4 Auの抽出およびAuとFeの分離性に与える希釈剤の影響

	Diluent	E_{Au} (%)	E_{Fe} (%)	SC_{Au}	SF
0.445mol·dm ⁻³ D2EHPA /1.07mol·dm ⁻³ TBP	<i>n</i> -Heptane	83.2	37.6	24.6	8.22
	Benzene	73.0	10.4	23.6	23.4
	Chloroform	42.6	45.8	5.41	0.878
0.445mol·dm ⁻³ D2EHPA /0.40mol·dm ⁻³ TOP0	Benzene	60.6	11.6	7.85	11.7
	Chloroform	16.0	50.2	1.33	0.189
0.543mol·dm ⁻³ TOA /0.888mol·dm ⁻³ TBP	Benzene	59.5	3.9	1.98	36.7
	Chloroform	18.3	8.6	1.70	2.39
0.543mol·dm ⁻³ TOA /0.50mol·dm ⁻³ TOP0	Benzene	85.0	5.4	6.12	99.7
	Chloroform	16.4	7.5	1.78	2.42

た場合、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOP0混合抽出剤においてFeの抽出率が高くなっているのも、TBPまたはTOP0とクロロホルムとの相互作用の結果、D2EHPAとTBPまたはTOP0との相互作用が弱くなるため、抽出妨害の程度が弱められることが原因の一つと考えられる。したがって、Auの抽出性だけから考える場合、極性の低い希釈剤ほど良好と考えられるが、Feとの分離という観点から見た場合、Feに対する抽出妨害の程度をも考慮して希釈剤を選択する必要があると考えられる。また、D2EHPA / TOP0、TOA / TBPおよびTOA / TOP0混合抽出剤を用いる場合は、その希釈剤への溶解度も考慮する必要がある。本実験で検討した結果では、Auの抽出性、Feとの分離性および抽出剤の溶解性の面から考えて、希釈剤としては、ベンゼンが適当と考えられる。

6. 4 結 論

2種類の抽出剤を混合した混合抽出剤を用いることにより誘起される協同効果または抽出妨害は、溶媒抽出法による金属の分離精製において、非常に重要な現象である。そこで、協同効果または抽出妨害に与える希釈剤の影響を検討する目的で、D2EHPAとTBPまたはTOP0およびTOAとTBPまたはTOP0の混合抽出剤を用い、酸化剤として加えたFe(III)イオンの水酸化物が生成しない酸性領域の硫酸酸性チオ尿素溶液からのAuの抽出分離を例として検討し、以下の結果を得た。

(1) 抽出剤としてD2EHPAおよびTOAを用いた場合、Auの抽出性は低く、Auの抽出性を高めるために抽出剤濃度を高くすると、分相性が悪化した。また、TOAの場合、Feの抽出性は低く、Feとの分離に対しては効果的であった。

(2) D2EHPAとTBPまたはTOP0との混合抽出剤およびTOAとTBPまたはTOP0との混合抽出剤を用いた場合、Auの抽出に対して協同効果が見られ、Auの抽出性向上に効果的であった。また、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOP0混合抽出剤を用いた場合、Feの抽出は逆に抑制され、Feとの分離に効果的であった。これは、D2EHPAとTBPまたはTOP0との相互作用により、Feの抽出性が減少したものと考えられる。TOA / TBPおよびTOA / TOP0混合抽出剤を用いた場合、Feの抽出性は低く、Feとの分離に効果的であった。また、D2EHPA系混合抽出剤およびTOA系混合抽出剤いずれにおいても、等モル濃度で比較した場合、TOP0の方がTBPよりAuの抽出およびFeとの分離に対して効果的であった。これは、TBPとTOP0の塩基性の強さの順序 (TOP0 > TBP) と一致する。また、いずれの混合抽出剤を用いた場合も分相性は良好

であった。

(3) D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤を用いた場合、浸出時の硫酸濃度が減少すると、Auの抽出性は、増加するが、同時にFeの抽出性も増加し、Feとの分離性は悪くなった。TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤を用いた場合、Auの抽出性は、浸出時の硫酸濃度が減少すると若干増加する傾向が見られたが、Feの抽出性は、硫酸濃度に関係なく低かった。また、 Na_2SO_4 の添加は、Auの抽出およびFeとの分離に効果的であった。いずれにしても、Auの抽出およびFeとの分離という観点から見て、浸出時の硫酸濃度の選択は重要な因子と考えられる。また、浸出時のチオ尿素濃度の影響はあまり見られなかった。

(4) D2EHPA / TBP、D2EHPA / TOPO、TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤を用いた場合の協同効果によるAuの抽出機構を推察し、簡単な抽出機構を提案した。

(5) いずれの混合抽出剤においても、極性の低い希釈剤ほど、Auの抽出およびFeとの分離に対して良好な結果を示した。また、クロロホルムを希釈剤として用いた場合、いずれの混合抽出剤においても、Auの抽出率が低くなっており、これは、TBPまたはTOPOとクロロホルムとの相互作用の結果、TBPおよびTOPOが、D2EHPAまたはTOAによるAuの抽出化学種に配位し難くなり、協同効果によるAuの抽出反応が起こり難くなるためと考えられる。また、クロロホルムを希釈剤として用いた場合、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤においてFeの抽出率が高くなっているのも、TBPまたはTOPOとクロロホルムとの相互作用の結果、D2EHPAとTBPまたはTOPOとの相互作用が弱くなるため、抽出妨害の程度が弱められたことが原因の一つと考えられる。いずれにしても、本実験においては、Auの抽出性、Feとの分離性および抽出剤の溶解性の面から考えて、希釈剤としてはベンゼンが適当と考えられた。

6. 5 文 献

- (1) K. B. Brown, C. F. Coleman, D. C. Crouse and A. D. Ryan: USEAC Report ORNL-2346(1957)
- (2) 田中元治: 溶媒抽出の化学, 共立出版(株), (1977), 136
- (3) B. F. Myasoedov, M. K. Chmutova and I. A. Lebedev: ISEC'71, London, (1971), 815
- (4) Y.-C. Hoh, J.-P. Wang and T. Ma: ISEC'83, Denver, (1983), 403
- (5) T. Groenewald: Hydrometallurgy, 1(1976), 277
- (6) T. Groenewald: J. S. Afr. Inst. Min. Metall, June(1977), 217
- (7) M. Tachibana, J. Shibata, M. Sano and S. Nishimura: Tech. Rep. Kansai Univ., 30(1988), 61
- (8) T. Groenewald and B. J. Jones: Anal. Chem., 43(12)(1971), 1689
- (9) O. Navratil: ISEC'74, London, (1974), 2585

第7章 結 論

溶媒抽出法は、金属の分離精製技術として、近年、特に注目されており、基礎的および応用的研究が盛んに行われているにもかかわらず、まだまだ十分に検討されているとは言えない。特に希釈剤の影響は、その複雑さのために系統的に検討されていないというのが現状である。

本研究は、抽出剤として酸性抽出剤であるdi-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) を主として使用し、湿式製錬の分野では低極性な希釈剤が主として使用されるという点を考慮して、主に極性の低い希釈剤を用いてその影響を系統的に検討した結果、以下の結論を得ることができた。

すなわち、本論文の第1章では、溶媒抽出法がいかに金属の分離精製技術として重要かを示し、特に希釈剤の影響に関する系統的研究が欠如していることを指摘し、希釈剤の影響を検討することの重要性を過去の研究事例を示しながら解説し、検討すべき事項および問題点を明かにし、さらに、本研究での研究の目的および内容についての概説も行った。

第2章において、D2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出に与える低極性希釈剤の影響を、その抽出性、塩析効果およびCoの抽出にともなう重合体生成の面から検討し、Coの抽出性と希釈剤の溶解パラメーター (δ_d) の間に相関性のあることを示し、その影響を正則溶液論的に説明できる可能性を示した。また、溶解パラメーターの小さなn-ヘプタンと比較的大きなベンゼンの混合溶液で希釈した場合、n-ヘプタンの割合の増加とともにCoの抽出性は連続的に良好となった。また、硝酸アンモニウム濃度を变化させた結果、Coの抽出性はすべての希釈剤において酸性側にずれ、いわゆる塩析効果が見られた。また、塩析効果の程度は、希釈剤によって違いが見られ、特に、n-ヘプタンとシクロヘキサンで希釈した場合の塩析効果の程度は、ベンゼン、トルエン、o-キシレンおよびm-キシレンで希釈した場合と比べて小さいことが分かった。また、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した場合、塩析効果の程度は、ベンゼンの割合の増加とともに連続的に増加する傾向が見られた。また、重合体抽出化学種の生成は、n-ヘプタンでは、Loading比 ($= L, [Co^{2+}]_0 / [(RH)_2]_{0,1}$) $= 0.06 \sim 0.07$ 、シクロヘキサンでは、 $L = 0.07 \sim 0.08$ 、また、ベンゼン、トルエン、o-キシレンおよびm-キシレンでは、 $L = 0.08 \sim 0.1$ の領域からCoの重合体抽出化学種が生成することが分かった。また、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈した場合、ベンゼンの割合の増加とともに、Coの重合体抽出化学種の生成する

Loading比の値は、連続的に増加することが分かった。いずれにしても、極性の低い有機溶媒でD2EHPAを希釈する場合、常に、低いLoading比の値でのCoの重合体抽出化学種の生成を考慮する必要があることが分かった。

第3章において、第2章の検討結果をふまえて、D2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出挙動および希釈剤の影響を、正則溶液論に基づいて定量的に検討することを試みた結果、D2EHPAの抽出定数 ($\log K_{d,1}$) は、D2EHPAの初期の体積分率に依存せず、ほとんど一定値を示した。このことは、理論式におけるD2EHPAの初期の体積分率 ($\phi_{0,1}$) の1次および2次の項が無視できるものと考えられた。また、見かけの熱力学的抽出定数 ($\log K_{d,1}^0$ 、基準は無限希釈状態、または、抽出定数 ($\log K_{d,1}$) および分配係数 ($\log D$) を希釈剤の溶解パラメーター (δ_d) を用いて、2次関数で表現できることが分かった。さらに、4級アンモニウム塩であるtri-n-octylmethylammonium chloride (TOMAC) による塩酸溶液からのCoの抽出に対してテトラクロロコバルト錯イオンが抽出されるという簡単な抽出機構を仮定し、その抽出挙動および希釈剤の影響を正則溶液論的に考察することを試みた。検討の結果、TOMACの見かけの抽出定数 ($\log K_{d,1}^*$) は、TOMACの初期の体積分率を用いて簡単に2次関数で表現することが可能であった。また、見かけの熱力学的抽出定数 ($\log K_{d,1}^0$ 、基準は無限希釈状態)、見かけの抽出定数 ($\log K_{d,1}^*$) および分配係数 ($\log D$) を希釈剤の溶解パラメーター (δ_d) を用いて、簡単に2次関数で表現できることが分かった。

第4章においては、第2章において、極性の低い2種類の有機溶媒を混合した混合希釈剤を用いた場合、混合希釈剤の組成比とCoの抽出性との間に、連続的に変化する関係が見られた。また、第3章において、希釈剤の影響を正則溶液論に基づいて説明できる可能性を見出した。そこで、これらの結果をふまえて、極性の低い2種類の有機溶媒を混合した混合希釈剤を用いた場合の希釈剤の影響を定量的に検討することを目的として、n-ヘプタンとベンゼンの混合溶液で希釈したD2EHPAによる弱酸性溶液からのCoの抽出に対して、正則溶液論に基づいて定量的に検討を試みた結果、抽出定数 ($\log K_{d,2}$) は、D2EHPAの初期の体積分率に依存せずほとんど一定値を示した。このことは、理論式におけるD2EHPAの初期の体積分率の1次および2次の項が無視できるものと考えられた。次に、見かけの熱力学的抽出定数 ($\log K_{d,2}^0$ 、基準は無限希釈状態、または、抽出定数 ($\log K_{d,2}$)) に与える希釈剤組成の影響を検討した結果、予想された2次関数的な関係は見られず、直線関係を示した。このことは、n-ヘプタンまたはベンゼンのどちらか一方による溶質の選択的溶媒和、または、n-ヘプタンとベンゼンの相互作用が原因と考えられ、体積分率から見積った混合希釈剤の

溶解パラメーター ($\delta_d' = \delta_{d,1}\phi_{d,1}^0 + \delta_{d,2}\phi_{d,2}^0$) では、定量的な説明には至らなかった。しかし、正則溶液論に基づいて定量的には説明できないが、極性の低い2種類の希釈剤を用いた場合、理論式における希釈剤組成または δ_d' の2次の項が無視できると仮定することにより、希釈剤組成または δ_d' の1次式を半経験式として利用できるのではないかと考えられた。また、分配係数 D の対数値も、希釈剤組成および δ_d' の1次式で表すことが可能であった。

次に、四塩化炭素とクロロベンゼンの混合溶液で希釈した場合のTOMACによる塩酸溶液からのCoの抽出に対して、同様の検討を試みた結果、本実験条件下では、簡単に、TOMACの初期の体積分率 ($\phi_{o,1}$) を用いて、2次関数で表現することが可能であった。また、先のD2EHPAの場合と同様に、希釈剤組成の影響を正則溶液論に基づいて定量的に表現することはできなかった。このことは、D2EHPAの場合と同様に、四塩化炭素とクロロベンゼンのどちらか一方による溶質の選択的溶媒和または四塩化炭素とクロロベンゼンの相互作用が原因と考えられた。しかし、D2EHPAの場合と同じく、正則溶液論に基づいて定量的には説明できなかったが、極性の低い2種類の希釈剤を用いた場合、Coの抽出性と希釈剤組成または体積分率から見積った混合希釈剤の溶解パラメーター (δ_d') の間に、半経験的な関係を導くことが可能であった。

第5章において、希釈剤の影響を界面化学の立場から実験的に検討することを目的とし、抽出剤として主としてD2EHPAを用い、各種希釈剤中での抽出剤の界面活性と金属の抽出性の間の関係を基礎的に検討することを試みた。まず、D2EHPAに2つあるC-O-P結合のうちの1つをC-P結合に置き換えた分子構造をもつモノエステルである

2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (EHPNA) を用い、D2EHPAとの比較検討をした結果、EHPNAの界面を飽和するのに必要な有機相本体の最小抽出剤濃度 (C_{min}) はD2EHPAのそれより小さな値を示した。これは、C-O-P結合がC-P結合に置き換えられたことによる、二量体の生成が減少したことが原因と考えられた。n-ヘプタン、シクロヘキサン、o-キシレン、ベンゼンで希釈したD2EHPAを用いて希釈剤の影響を検討した結果、n-ヘプタン、シクロヘキサン、o-キシレン、ベンゼンの順序で、界面においてアルキル基を垂直に並べた状態から平行に並べた状態に移行していることが分かった。o-キシレンやベンゼンのような芳香族化合物でアルキル基を平行に並べる傾向が強く見られたのは、界面におけるこれら芳香族化合物の π 電子雲と水の相互作用が原因と考えられた。また、D2EHPAの界面活性を評価するパラメーターとして、界面を飽和するのに必要な有機相

本体の最小抽出剤濃度 (C_{min}) だけでなく界面に吸着した抽出剤分子によって占められる1分子当りの吸着面積 (A_1) または飽和界面過剰量 (Γ_{100}) も利用でき、極性の低い希釈剤 (または溶解パラメーターの小さい希釈剤) ほど、D2EHPAは界面活性である傾向を示した。また、見かけの吸着定数 K' は、界面活性と考えられる希釈剤ほど大きな値を示す傾向が見られた。また、EHPNAは、D2EHPAより界面化学的には活性であると考えられた。さらに、第3章および第4章で検討した希釈剤の溶解パラメーターで見た場合、溶解パラメーターと抽出剤の界面活性の間に相関性があることが分かった。また、D2EHPAの界面活性とFe(III)の抽出性の間に相関性が見られ、さらに、第2章または第3章で示したCoの抽出性もD2EHPAの界面活性の順序と一致することが分かった。

第6章において、溶媒抽出法による金属の抽出分離において非常に重要な現象である協同効果に与える希釈剤の影響を検討する目的で、D2EHPAとtri-n-butyl phosphate (TBP) またはtrioctyl phosphine oxide (TOPO) およびtri-n-octylamine (TOA) とTBPまたはTOPOの混合抽出剤を用い、硫酸酸性チオ尿素溶液からのAuの抽出分離を例として検討を試みた結果、抽出剤としてD2EHPAおよびTOAを用いた場合、Auの抽出性は低く、Auの抽出性を高めるために抽出剤濃度を高くすると、分相性の悪化が観察された。また、D2EHPAの場合、酸化剤として加えたFeの抽出率も増加し、AuとFeとの分離性の観点からも好ましい結果は得られなかった。TOAの場合、Feの抽出性は低く、Feとの分離に対しては効果的であることが分かった。次に、D2EHPAとTBPまたはTOPOとの混合抽出剤およびTOAとTBPまたはTOPOとの混合抽出剤を用いた場合、Auの抽出に対して協同効果が見られ、Auの抽出性向上に効果的であった。また、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤を用いた場合、Feの抽出は逆に抑制され、Feとの分離に効果的であった。これは、D2EHPAとTBPまたはTOPOとの相互作用により、Feの抽出性が減少したのと考えられた。TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤を用いた場合、Feの抽出性は低く、Feとの分離に効果的であった。また、D2EHPA系混合抽出剤およびTOA系混合抽出剤いずれにおいても等モル濃度で比較した場合、TOPOの方がTBPよりAuの抽出およびFeとの分離に対して効果的であった。これは、TBPとTOPOの塩基性の強さの順序 ($TOPO > TBP$) と一致した。また、いずれの混合抽出剤を用いた場合も、分相性は良好であった。また、浸出時の硫酸濃度がAuの抽出およびFeとの分離に大きな影響を与えることが分かった。しかし、一方、チオ尿素濃度の影響はあまり見られなかった。また、D2EHPA / TBP、D2EHPA / TOPO、TOA / TBPおよびTOA / TOPO混合抽出剤を用いた場合の協同効果によるAuの簡単な抽出機構の提案を試みた。

次に、希釈剤の影響を検討した結果、極性の低い希釈剤ほどAuの抽出およびFeとの分離に対して良好な結果を示した。クロロホルムを希釈剤として用いた場合、いずれの混合抽出剤においても、Auの抽出率は低く、これは、TBPまたはTOPOとクロロホルムとの相互作用の結果、TBPおよびTOPOが、D2EHPAまたはTOAによるAuの抽出化学種に配位し難くなり、協同効果によるAuの抽出反応が起こり難くなるためと考えられた。また、クロロホルムを希釈剤として用いた場合、D2EHPA / TBPおよびD2EHPA / TOPO混合抽出剤において、Feの抽出率が高くなっているのも、TBPまたはTOPOとクロロホルムとの相互作用の結果、D2EHPAとTBPまたはTOPOとの相互作用が弱くなるため、抽出妨害の程度が弱められたことが原因の一つと考えられた。本実験においては、Auの抽出性、Feとの分離性および抽出剤の溶解性の面から考えて、希釈剤としては、ベンゼンが適当と考えられた。

謝 辞

本論文を完成するに際して、また、研究を推進するに当たり貴重なる御助言と御教示を頂きました京都大学工学部教授若松貴英先生並びに京都大学工学部助教授中廣吉孝先生に感謝の意を表します。また、本論文をまとめるに際して、貴重なる御助言と御教示を頂きました京都大学工学部教授朝木善次郎先生並びに京都大学工学部教授小野勝敏先生に感謝の意を表します。

本研究は、工業技術院公害資源研究所（現、工業技術院資源環境技術総合研究所）および京都大学工学部資源工学教室において遂行したものであり、公害資源研究所在職当時、懇切なる御教示、御鞭撻を頂いた当時材料資源部分離精製研究室長坂本 宏工学博士（現、素材資源部長）、材料資源部レアメタル系素材研究室長濱田善久工学博士（現、（株）カネテック）、材料資源部レアメタル系素材研究室主任研究員斎藤 勇氏並びに材料資源部の研究員諸氏に感謝の意を表します。また、長期に渡り本研究を遂行することを許された、当時材料資源部長茂呂端生氏（現、（財）日本産業技術振興協会）に改めて感謝致します。

また、京都大学工学部資源工学教室におきまして、本研究の遂行にご協力頂きました当時大学院学生小細温弘君（現、（株）住友金属工業）、学部学生竹中由香君（現、（株）住友電気工業）、また、現在大学院学生の古屋仲茂樹君並びに京都大学資源工学教室精製工学講座および同大学院環境地球工学専攻資源循環工学講座の関係諸氏に対し改めて感謝致します。